

FIZYKA

KWANTOWA

1. Promieniowanie termiczne. Katastrofa w nadfiolecie.

Promieniowanie wysyłane przez ciało ogrzane do pewnej temperatury nazywane jest promieniowaniem termicznym (cieplnym lub temperaturowym).

Wszystkie ciała emitują takie promieniowanie do swojego otoczenia, a także z tego otoczenia je absorbują. Jeśli na początku ciało ma wyższą temperaturę niż jego otoczenie, ciało to będzie się oziębiać, ponieważ szybkość wypromieniowywania przez nie energii będzie przewyższała szybkość jej absorpcji. Gdy zostanie osiągnięta równowaga termodynamiczna, wtedy szybkość emisji będzie równa szybkości absorpcji.

Materia w stanie skondensowanym (ciała stałe, ciecze) emituje promieniowanie o widmie ciągłym. Szczegóły tego widma są prawie niezależne od rodzaju substancji, z której zbudowane jest ciało, natomiast zależą one silnie od temperatury ciała. W zwykłych temperaturach większość ciał jest dla nas widoczna nie dlatego, że ciała te wysyłają światło, ale dlatego, że je odbijają lub rozpraszają. Jeśli na takie ciało nie pada światło, to jest ono niewidoczne. Jednak gdy ciała mają wysoką temperaturę, wtedy świecą własnym światłem. Możemy je widzieć, jak się żarzą w ciemnym pokoju. Ale nawet w temperaturach tak wysokich jak kilka tysięcy kelwinów ogromna część, bo ponad 90% emitowanego promieniowania cieplnego jest dla nas niewidzialna, należy ona bowiem do obszaru widma promieniowania elektromagnetycznego zwanego podczerwienią. Dlatego też ciała, które świecą własnym światłem muszą być bardzo gorące.

Szczegółowa postać widma promieniowania termicznego wysyłanego przez gorące ciało zależy w pewnym stopniu od składu tego ciała. Z doświadczeń wynika, że istnieje klasa rozgrzanych ciał, które emitują promieniowanie o widmie mającym charakter uniwersalny.

Są one nazywane ciałami doskonale czarnymi, tzn. ciałami, których powierzchnie absorbują całe promieniowanie nań padające.

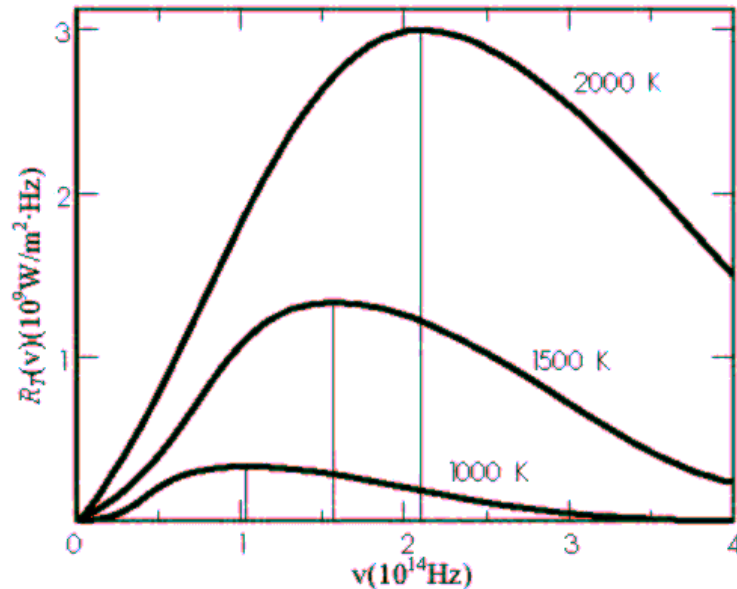
Nazwa taka wydaje się bardzo odpowiednia, ponieważ ciała te nie odbijają światła i wobec tego można je uznać za czarne (nie należy mylić z ciałami o kolorze czarnym).

Jak w praktyce realizujemy ciała doskonale czarne? Robi się pudło z bardzo małym otworkiem i wewnątrz tego pudła pokrywa się sadzą (sadza ma bardzo dobre własności pochłaniania promieniowania). Wówczas promieniowanie wpadające w ten otvorek odbija się wielokrotnie od powierzchni wewnętrznej pudła, a ponieważ ma ona bardzo mały współczynnik odbicia, więc po kilkunastu odbiciach promieniowanie zostaje zaabsorbowane przez pudło.

Dla metalowego pudła wyścielonego sadzą, obserwuje się otwór i mierzy rozkład widmowy promieniowania, który jest jednakowy dla wszystkich ciał doskonale czarnych. Nie zależy ono ani od składu chemicznego, ani od wymiarów geometrycznych. Fakt ten można wyjaśnić opierając się na klasycznych rozważaniach równowagi termodynamicznej. Jednakże na gruncie samych tylko rozważań termodynamicznych nie można wyznaczyć dokładnego kształtu krzywej opisującej widmo promieniowania.

Rozkład widmowy promieniowania ciała doskonale czarnego charakteryzuje funkcja $R_T(\nu)$ zwana zdolnością emisyjną ciała, zdefiniowana w ten sposób, że wielkość $R_T(\nu)d\nu$ jest równa energii promieniowania o częstotliwości leżącej w przedziale od ν do $\nu + d\nu$, wysyłanego w ciągu jednostki czasu przez jednostkę powierzchni ciała mającego temperaturę bezwzględną T .

Otrzymałą doświadczalnie zależność $R_T(\nu)$ od ν oraz od T przedstawia rysunek 1.:



rysunek 1.

Całka ze zdolności emisyjnej $R_T(\nu)$ po wszystkich częstotliwościach ν jest równa całkowitej energii wyemitowanej w ciągu jednostki czasu z jednostki powierzchni ciała doskonale czarnego o temperaturze T . Jest ona zwana **całkowaną zdolnością emisyjną R_T** :

$$R_T = \int_0^{\infty} R_T(\nu) d\nu$$

Ze wzrostem temperatury wielkość R_T gwałtownie wzrasta. Stanowi to treść **prawa Stefana**:

$$R_T = \sigma T^4$$

gdzie σ ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$) jest **stałą Stefana - Boltzmann**.

Ze wzrostem temperatury T widmo promieniowania ulega przesunięciu w stronę krótszych długości fali. Fakt ten wyraża **prawo przesunięć Wiena**

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{C}{T}$$

gdzie $C = 2898 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{K}$, λ_{max} jest długością fali, dla której $R_\nu(\lambda)$ ma w danej temperaturze T wartość maksymalną.

Wszystkie podane wyżej stwierdzenia pozostają w zgodzie z prostymi faktami doświadczalnymi omawianymi uprzednio, a mianowicie gdy temperatura ciała wzrasta, wtedy ilość emitowanego promieniowania gwałtownie wzrasta, a długość fali promieniowania odpowiadająca maksymalnej zdolności emisyjnej - maleje (kolor rozgrzewanych przedmiotów zmienia się od czerwonego do niebiesko-białego).

Klasyczna teoria promieniowania ciała doskonale czarnego.

Rozważmy pudło (ciało doskonale czarne) emitujące promieniowanie. Fale elektromagnetyczne są falami poprzecznymi. Wektor pola elektrycznego \mathbf{E} jest prostopadły do kierunku rozchodzenia się fali, a ponieważ kierunek rozchodzenia się rozważanej składowej jest prostopadły do odbijającej ścianki, więc wektor \mathbf{E} jest równoległy do tej ścianki. Na powierzchni metalowej ścianki nie może jednak występować równoległe do niej pole elektryczne, bowiem ładunki elektryczne zawsze mogą przemieścić się w taki sposób, że zneutralizują to pole. Dlatego też, w przypadku rozważanej składowej promieniowania, wartość E na ścianie $x = 0$ musi być zawsze równa zero. Fala stojąca w płaszczyźnie prostopadłej do x musi zatem mieć węzeł na tej ścianie. Fala ta musi także mieć węzeł na powierzchni $x = a$. Podobne rozważania stosują się także do pozostałych dwóch kierunków. Warunki te nakładają ograniczenia na możliwe długości fal, a więc i na częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego zawartego we wnętrzu.

Spróbujmy podejść do zagadnienia w taki sposób, na jaki pozwalał poziom wiedzy pod koniec XIX w. Dobrze była wówczas rozwinięta termodynamika, znano równania stanu gazu oraz sposób opisywania układów termodynamicznych. Zastosujmy tę wiedzę dla opisanego gazu, którym jest gaz fotonów.

Należy tu jeszcze przypomnieć

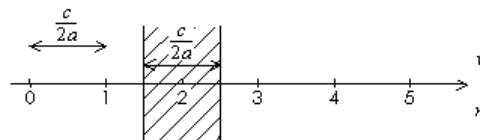
zasadę ekwipartycji energii, która mówi, że na każdy składnik energii zależny od kwadratu pędu i położenia przypada $kT/2$ energii

(k - stała Boltzmanna). Każda fala stojąca niesie ze sobą średnią energię: $\varepsilon = kT$. Żeby policzyć całą energię emisyjną musimy pomnożyć energię jednej fali przez liczbę fal, które mogą w takim pudle powstać. Innymi słowy musimy uwzględnić gęstość promieniowania.

Rozważmy najpierw jedynie samą składową x , tzn. przeanalizujemy uproszczony, nie mający odpowiednika w rzeczywistości przypadek jednowymiarowej wnęki o długości a .

Ponieważ we wnętrzu powstają fale stojące, więc musi być spełniony warunek

$$a = n \cdot \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \lambda = \frac{2a}{n}, \quad \nu = \frac{nc}{2a}$$



Na ten obszar przypada 1 stan, ale fale elektromagnetyczne mogą mieć dwa kierunki polaryzacji, czyli w tym obszarze realizowane są dwie fale. Zatem gęstość stanów

$$n(\nu) d\nu = \frac{2}{\frac{c}{2a}} = 2 \cdot \frac{2a}{c}$$

Rozpatrzmy rezonator trójwymiarowy. Aby policzyć gęstość stanów dla danej częstotliwości, należy skonstruować w przestrzeni wektora falowego powierzchnię stałej energii, którą jest sfera o promieniu ν . Jeden stan przypada na odległość $c/2a$ w przestrzeni jednowymiarowej, więc w przestrzeni trójwymiarowej będzie to $(c/2a)^3$. Wraz z objętością sfery określonej dla dodatnich ν , daje to:

$$n(\nu) d\nu = \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi\nu^2 \cdot 2d\nu = \frac{8\pi a^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

tyle drgań może się zrealizować w pudle rezonansowym o wymiarze a .



Zdolność emisyjna na jednostkę objętości ρ

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu$$

Jest to wzór Rayleigha - Jeansa dla promieniowania ciała doskonale czarnego.

Wzór ten poprawnie opisuje wartości eksperymentalne tylko dla małych ν .

Zasadniczo jednak nie zgadza się z eksperymentem. Fakt ten nazwano "katastrofą w nadfiolecie", gdyż ciała wypromieniowałyby całą energię w zakresie nadfioletu.

Teoria Plancka promieniowania we wnętrzu.

Planck stwierdził, że w przypadku promieniowania ciała doskonale czarnego średnia energia fal stojących jest funkcją częstotliwości. Stwierdzenie to było w jawnej sprzeczności z prawem ekwipartycji energii, które średniej energii przypisuje wartość niezależną od częstotliwości.

Na podstawie obliczeń dla oscylatorów Planck oszacował, że do opisu promieniowania należy brać układ o wartościach energii odpowiednio skwantowanych, a nie ciągłych. Odkrył, że dla małej różnicy ΔE między kolejnymi wartościami energii otrzymuje się $E \approx kT$, natomiast dla dużego ΔE wartość średnia energii $E \approx kT$. Ponieważ pierwszy z tych wyników był potrzebny dla małych częstotliwości, a drugi dla dużych, więc Planck musiał przyjąć, że ΔE jest rosnącą funkcją ν :

$$\Delta E = h\nu$$

gdzie $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s jest stałą Plancka.

Wyrażenie na E , które uzyskał Planck to:

$$E(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Ponieważ $e^{\frac{h\nu}{kT}} \rightarrow 1 + \frac{h\nu}{kT}$ (dla $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow 0$), więc w granicy tej $E(\nu) \rightarrow kT$;

z kolei dla $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow \infty$ i $e^{\frac{h\nu}{kT}} \rightarrow \infty$ $E(\nu) \rightarrow 0$ czyli wyniki pokrywają się z obserwacjami.

Wyrażenie na gęstość energii promieniowania ciała doskonale czarnego, otrzymane przez Plancka i zwane **wzorem Plancka na rozkład widmowy promieniowania ciała doskonale czarnego, ma postać** :

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

Wielki wkład Plancka do teorii zjawisk fizycznych można przedstawić w postaci następującego postulatu:

Dowolny obiekt fizyczny o jednym stopniu swobody, którego "współrzędna" jest sinusoidalną funkcją czasu (a więc wykonuje proste drgania harmoniczne), może mieć tylko taką energię całkowitą, która spełnia związek

$$\varepsilon = n\hbar\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

gdzie ν jest częstotliwością drgań, a h jest stałą uniwersalną.

Termin "współrzędna" użyty jest tu w ogólnym sensie i oznacza każdą wielkość opisującą chwilowy stan danego obiektu fizycznego. Przykładami takiej współrzędnej są: długość sprężyny, amplituda fali; wielkości te są sinusoidalnymi funkcjami czasu.

Kolejnym krokiem było wyprowadzenie praw: Wiena i Stefana.

Prawo przesunięć Wiena:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{- zależność nieliniowa, więc} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$\rho_T(\nu)d\nu \rightarrow \rho_T(\lambda)d\lambda \quad d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad \rho_T(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^5}$$

$$\frac{d\rho_T(\lambda)}{d\lambda} = 0 \Rightarrow \lambda_{\max} \cdot T = 0,2014 \quad hc/K$$

$$\rho_T(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1 \right]} d\lambda$$

$$\rho_T(\lambda) = \max \Rightarrow \frac{d\rho_T(\lambda)}{d\lambda} = 0 \Rightarrow \frac{d}{d\lambda} \left[\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1 \right) \right] = 0$$

co prowadzi do równania

$$5(e^\alpha - 1) = e^\alpha \cdot \alpha \quad \text{gdzie} \quad \alpha = \frac{hc}{kT\lambda}$$

Rozwiązaniem powyższego równania jest

$$\alpha_1 \approx 4,966$$

co daje

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{k\lambda_1} \cdot \frac{1}{T} = \frac{\text{const}}{T}$$

Prawo Stefana:

$$\rho_T = \int_0^\infty \rho_T(\nu) d\nu = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma \cdot T^4$$

Nagrody Nobla dla Wiena (1911 r.) i Plancka (1918 r.)

Na podstawie widma promieniowania ciepłego można określić temperaturę ciała. Służą do tego przyrządy zwane pirometrami. Przykładem promieniowania temperaturowego jest tzw. promieniowanie reliktywne odkryte w 1961 r. przez A. Penziasa (nagroda Nobla w 1978 r.). Jest to promieniowanie o temperaturze **2,735 K** będące pozostałością po wielkim wybuchu sprzed ok. 10^{10} lat.

2. Teoria Bohra układów wodoropodobnych. Doświadczenie Francka-Hertza.

Jednocześnie z doskonaleniem się techniki pomiarowej czynione były liczne próby znalezienia praw rządzących rozkładem linii w obserwowanych widmach. Bardzo wcześnie zauważono, że widma niektórych pierwiastków zawierają setki linii, podczas gdy widma innych są stosunkowo ubogie. Szczególne zainteresowanie budziło widmo wodorowe; w 1885 r. Balmer podał wzór empiryczny opisujący to widmo. Wykazał on, że długość fali każdej z tych linii wodorowych może być z dużą dokładnością przedstawiona prostym wzorem:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

gdzie $\lambda_0 = 3645,6 \cdot 10^{-10}$ m jest wielkością stałą, a n przyjmuje wartości kolejnych liczb naturalnych począwszy od 3.

W miarę odkrywania nowych linii w widmie wodoru stawało się jasne, że zawiera ono więcej niż jedną serię widmową. Następnego kroku naprzód w badaniu prawidłowości w widmie wodorowym dokonał Rydberg, który wykazał, że **liczba falowa każdej linii** w dowolnej serii tego widma daje się przedstawić ogólnym wzorem:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

gdzie $R = 1097,37 \text{ m}^{-1}$ jest stałą, zwaną dzisiaj **stałą Rydberga**, a m i n są liczbami naturalnymi, przy czym dla danej serii widmowej $m = \text{const.}$, podczas gdy n przybiera kolejne wartości $n = m+1, m+2, \dots$ charakteryzując w ten sposób poszczególne linie tej serii.

Termy. Zasada kombinacji Rydberga - Ritza.

Z ogólnego wzoru Rydberga widać, że każda linia spektralna atomu wodoru daje się przedstawić jako różnica dwu wyrazów postaci R/n^2 , które nazwano **termami** (T_n):

$$T_n = R/n^2$$

gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$

Także w widmach innych pierwiastków, mimo ich bardziej skomplikowanej struktury, można wydzielić serie podobne do wodorowych. A więc i wówczas liczba falowa każdej linii spektralnej da się przedstawić w postaci różnicy dwóch termów:

$$1/\lambda = T_1 - T_2$$

Jednak w porównaniu z termami wodorowymi postać matematyczna termów innych pierwiastków jest na ogół bardziej skomplikowana.

Analizując dokładniej linie należące do różnych serii widmowych Ritz (1908r) sformułował zasadę, która znana jest pod nazwą **zasady kombinacji Rydberga - Ritza**:

Liczby falowe dowolnych linii spektralnych mogą być wyrażone jako różnice odpowiednich

termów, które z kolei przez kombinację z innymi termami służyć mogą do obliczania liczb falowych innych linii tego samego widma.

W ten sposób analizę dużej na ogół liczby linii spektralnych sprowadzić można do znacznie mniejszej liczby termów.

Zasada kombinacji Rydberga - Ritza ma zupełnie ogólny charakter mimo, że jest ona ograniczona przez tzw. reguły wyboru. Zasada ta odegrała podstawową rolę przy formułowaniu teorii widm atomowych i budowy atomu.

Budowa atomu.

Istniało już wiele dowodów eksperymentalnych na to, że atomy zawierają elektrony (na przykład rozproszenie promieniowania rentgenowskiego na atomach, zjawisko fotoelektryczne). Fakt, że masa elektronu jest bardzo mała w porównaniu z masą najlżejszego nawet atomu oznacza, iż prawie cała jego masa musi być związana z ładunkiem dodatnim.

Wszystkie rozważania w oczywisty sposób prowadziły do pytania, jak wygląda rozkład dodatnich i ujemnych ładunków wewnątrz atomu. Thomson zaproponował model budowy atomu, zgodnie z którym ujemnie naładowane elektrony znajdują się wewnątrz pewnego obszaru, w którym w sposób ciągły rozłożony jest ładunek dodatni. Zakładał przy tym, że obszar wypełniony ładunkiem dodatnim ma symetrię kulistą.

Model ten okazał się chybiony, a ostateczny dowód na nieadekwatność modelu atomu Thomsona dostarczył w 1911 r. Ernest Rutherford. Z doświadczeń nad rozpraszaniem cząstek α na ciężkich foliach metalowych wyprowadził wniosek, że atom składa się z ciężkiego jądra o średnicy rzędu 10^{-15} m i powłoki elektronowej o średnicy rzędu 10^{-10} m. Elektrony poruszają się dokoła jądra po orbitach kołowych i eliptycznych. Jeżeli założymy, że do opisanego modelu atomu składającego się z jądra i krążących dokoła niego elektronów stosują się prawa elektrodynamiki i mechaniki klasycznej, napotykaemy od razu na ogromne trudności. Z praw elektrodynamiki klasycznej wynika, że elektron krążący po kole promieniuje pole elektromagnetyczne o częstotliwości równej częstotliwości obiegu (dla prostoty zakładamy, że początkowo orbita jest kołowa). Wskutek promieniowania elektron traci energię, zmniejsza prędkość oraz promień obiegu, aby w końcu spaść na jądro. Ponieważ częstotaść obiegu elektronu wokół jądra zmniejsza się w sposób ciągły, elektron emituje widmo ciągłe. Jest to sprzeczne z faktami, gdyż z doświadczenia wiadomo, że atomy wysyłają widmo liniowe.

Główny jednak zarzut, jaki można postawić modelowi Rutherforda, w którym elektrony podlegają prawom elektrodynamiki klasycznej, jest jego zupełna nietrwałość. Atom taki zaraz po powstaniu przestałby istnieć wskutek spadku elektronu na jądro.

Aby przezwyciężyć te trudności, Bohr zaproponował w 1913 roku przyjęcie modelu atomu Rutherforda z dodaniem postulatów:

postulat i. Warunek stanów stacjonarnych.

Istnieją stany stacjonarne atomów, w których nie wypromieniowują one energii (stacjonarne orbity).

postulat ii. Zasada kwantowania.

Moment pędu elektronu znajdującego się w stanie stacjonarnym ma wartość daną wzorem

$$L = mVr = n\hbar, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad n=1,2,3 \dots\dots$$

postulat iii. Zasada częstotliwości.

Przy przechodzeniu atomu z jednego stanu stacjonarnego do innego zostaje wyemitowany lub pochłonięty kwant energii.

Gdy elektron przeskakuje z toru stacjonarnego o większej energii E_2 na tor stacjonarny o mniejszej energii E_1 , wysyła foton o energii

$$h\nu_{21} = E_2 - E_1,$$

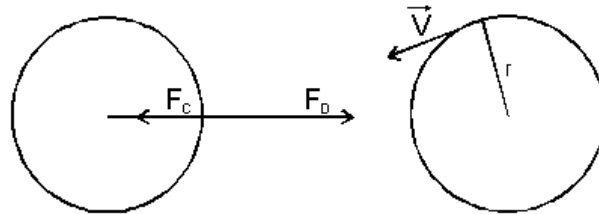
a gdy przeskakuje z toru stacjonarnego o mniejszej energii E_1 na tor stacjonarny o większej energii E_2 , pochłania foton o energii

$$h\nu_{21} = E_2 - E_1$$

Przejściom takim towarzyszy zmiana orbity z r_1 na r_2 lub odwrotnie. W związku z tym mówi się obrazowo, że na gruncie teorii Bohra promieniowanie jest wynikiem przeskoku elektronowego.

Gdy elektron o masie m_e i prędkości V krąży po torze kołowym o promieniu r , to jego moment pędu jest dany wzorem:

$$L_n = m_e r V = n\hbar$$



Jak wiemy z mechaniki klasycznej dla torów kołowych siła oddziaływania elektrostatycznego jest siłą dośrodkową gdzie Ze jest ładunkiem jądra.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_e V^2}{r}$$

Ze związków tych łatwo obliczyć różne wielkości odnoszące się do stacjonarnych orbit kołowych: r_n , V_n , E_n , ω_n . Mamy bowiem

$$V_n = \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 m_e}$$

Tor znajdujący się najbliżej jądra (dla $n = 1$) nazywamy podstawowym. Ma on promień $r_1 = 0,5/Z \text{ \AA}$, prędkość elektronu na nim wynosi około $0,007 Zc$. Promień n -tej orbity oraz odpowiadająca mu prędkość elektronu wynoszą:

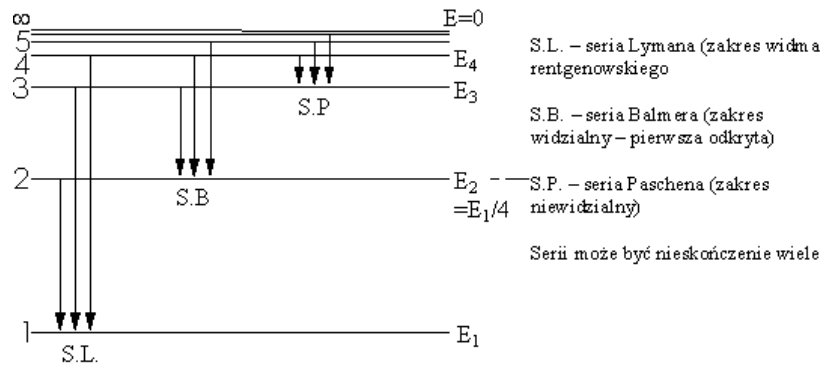
$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2 \cdot \epsilon_0}{Z\pi m_e e^2}$$

$$V_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{Ze^2}{2\epsilon_0 \hbar}$$

a energia elektronu jest równa:

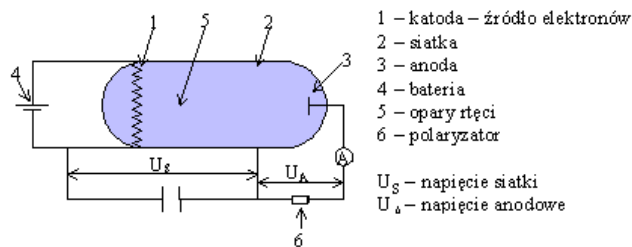
$$E_n = \frac{m_e V_n^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \approx -\frac{Z^2 \cdot 13,6 \text{ [eV]}}{n^2}$$

Okazało się, że teoria ta wystarczająco dobrze opisywała model atomów wodoropodobnych, w tym odkryte serie widmowe wodoru.



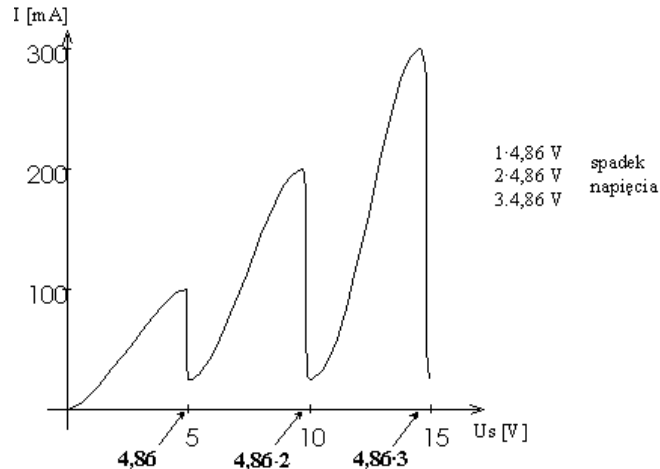
W 1922 r. Bohr dostał nagrodę Nobla za budowę i opis atomu wodoru. Z punktu widzenia współczesnej mechaniki kwantowej teoria Bohra jest błędna. Ponadto nie można jej rozszerzyć na atomy wieloelektronowe. Ale niewątpliwie przyczyniła się do bliższego poznania struktury atomu, a najważniejsze - wprowadziła skwantowanie poziomów energetycznych.

Doświadczenie Francka - Hertza.



W 1914 roku J. Franck i G. Hertz przeprowadzili doświadczenie, które było empirycznym dowodem na istnienie skwantowanych poziomów energetycznych. Schemat doświadczenia przedstawia poniższy rysunek

Napięcie siatki to napięcie przyspieszające, natomiast anodowe to napięcie hamujące. Początkowo elektrony są przyspieszane i jeżeli napięcie przyspieszające jest bardzo małe, to napięcie anodowe hamuje elektrony i prąd nie płynie. Zwiększamy napięcie siatki i w pewnym momencie prąd zaczyna płynąć. Dalsze zwiększanie napięcia powoduje wzrost natężenia prądu i właściwie spodziewamy się efektu, że w miarę wzrostu napięcia cały czas rośnie prędkość elektronów. Otóż wynik eksperymentu jest inny, co obrazuje wykres



Widać wyraźnie, że w okolicach wielokrotności $4,86$ V elektrony tracą energię. Strata ta jest spowodowana zderzeniami elektronów z atomami rtęci, które właśnie przy takiej energii można wzbudzić. Elektron porusza się dalej, jest cały czas przyspieszany i jeżeli drugi raz jego energia wyniesie $4,86$ eV, znowu ma możliwość wzbudzenia atomu rtęci i ponownie maleje jego prędkość, a tym samym wartość płynącego prądu. Proces ten się powtarza przy każdej wielokrotności $4,86$ V i obserwuje się wyraźne skoki natężenia płynącego prądu. Energia $4,86$ eV odpowiada linii emisyjnej $253,6$ nm

Wy tłumaczenie tego zjawiska musi być oparte na teorii dyskretnych poziomów energetycznych. Aby atomy wzbudzały się tylko przy określonych energiach, poziomy energetyczne muszą być skwantowane, inaczej odbierałyby energię elektronom w sposób ciągły lub mniej uporządkowany.

Ten eksperyment świecił swego czasu ogromne sukcesy (nagroda Nobla w 1925 r.), ponieważ przekonywał o skwantowaniu poziomów energetycznych i istnieniu charakterystycznego widma atomowego.

Materiał uzupełniający (nadobowiązkowy)

Okazało się, że w widmach atomów występują jednak linie, których nie można przyporządkować przejściom pomiędzy poziomami energetycznymi przewidywanymi przez teorię Bohra. Teoria wymagała więc dalszych uogólnień i poszły one w trzech kierunkach:

1. W dotychczasowych rozważaniach elektron w atomie był traktowany tak, jak gdyby poruszał się on dokoła nieruchomego jądra. W rzeczywistości **zarówno elektron jak jądro poruszają się dookoła wspólnego środka masy**. Uwzględnienie tego faktu prowadzi do modyfikacji wzorów na energię stanu, promień orbity bohrowskiej oraz stałą Rydberga. Pojawia się w nich zamiast masy elektronu m_e tak zwana **masa zredukowana** μ :

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$$

gdzie M oznacza masę jądra.

2. W dotychczasowych rozważaniach uwzględniono jedynie kołowe orbity elektronowe. Celem lepszego opisu rzeczywistej struktury atomu w dalszym ciągu **założono istnienie poza orbitami kołowymi orbit eliptycznych**. By je jednoznacznie określić, Sommerfeld uogólnił postulat Bohra. **W myśl postulatu Sommerfelda dla stacjonarnych stanów jest spełniona relacja**

$$\oint p_{\varphi} dq_{\varphi} = n_{\varphi} h$$

gdzie p jest pędem uogólnionym zależnym od współrzędnej q_i .

Przyjmuje się biegunowy układ współrzędnych. Początek jego jest zlokalizowany w środku jądra atomu, a więc w jednym z ognisk elipsy. Współrzędnymi są promień wodzący elektronu r oraz kąt azymutalny φ mierzony w płaszczyźnie orbity eliptycznej. W tym układzie warunek kwantowy Sommerfelda sprowadza się do dwóch zależności wypisanych dla obu współrzędnych.

Pierwsza zależność - biorąc pod uwagę stały pęd uogólniony w układzie izolowanym - dla współrzędnej φ ma postać

$$\oint p_{\varphi} d\varphi = p_{\varphi} \int_0^{2\pi} d\varphi = n_{\varphi} h \quad n_{\varphi} = 1, 2, \dots$$

Druga zależność stanowi następujący warunek kwantowy dla współrzędnej radialnej:

$$\oint p_r dr = n_r h \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Współrzędna r zmienia się w granicach od r_{\min} w punkcie przyjądrowym do r_{\max} w punkcie odjądrowym. Odpowiadający jej pęd uogólniony p_r również jest zmienny.

Z powyższych dwóch warunków wynika **skwantowanie półosi dużej a i małej b stacjonarnych orbit eliptycznych**:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \frac{n^2}{Z} = \frac{a_H}{Z} n^2$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \frac{nk}{Z} = \frac{a_H}{Z} nk$$

gdzie k oznacza azymutalną liczbę kwantową: $n_{\varphi} = k$ natomiast główna liczba kwantowa $n = k + n_r$.

Liczba kwantowa azymutalna k zmienia się w granicach od 1 do n przyjmując wartości całkowite. Każdej wartości liczby k odpowiada inna długość małej półosi elipsy b , podczas gdy duża półoś elipsy a zależy jedynie od n . Dla $k = n$ obie półosie elipsy są identyczne, czyli elipsa przechodzi w okrąg, co jest oczywiste, bowiem odpowiada to wartości radialnej liczby kwantowej $n_r = 0$. **Tak więc każdej liczbie kwantowej głównej n odpowiada jedna orbita kołowa oraz $n-1$ orbit eliptycznych o identycznej wartości dużej półosi równej promieniowi okręgu orbity kołowej.**

- Trzecim krokiem zmierzającym do poprawienia teorii budowy atomu jest opisanie praw mechaniki relatywistycznej. Prowadzi to do wystąpienia **precesyjnego ruchu osi elipsy**. Tak więc w myśl tej teorii elektron porusza się po rozecie.

Ostatecznym wynikiem teorii budowy atomu Rutherforda-Bohra-Sommerfelda jest uzyskanie następującego wyrażenia na energię stacjonarnych stanów atomu odpowiadających różnym orbitom eliptycznym:

$$E_{n,k} = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{16\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

gdzie uniwersalna stała struktury subtelnej α wyraża się wzorem

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar c_0} = \frac{1}{137,04}$$

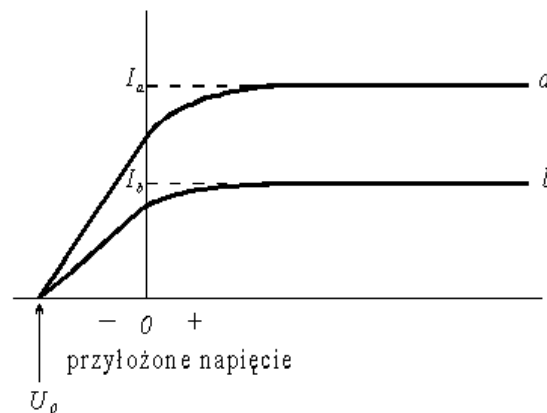
Widać więc, że o energii danego stanu decyduje przede wszystkim główna liczba kwantowa n . Energie stanów charakteryzujących się tą samą wartością n , a różnymi liczbami k , różnią się bardzo nieznacznie. **Rozszczenie poziomów energetycznych ze względu na liczbę k nosi nazwę struktury subtelnej.** Jak się okaże, jest to jedynie jeden element struktury subtelnej. Do uzyskania pełnego obrazu rozszczenia subtelnego należy ponadto uwzględnić istnienie spinu elektronu.

3. Zjawisko fotoelektryczne.

Wytwarzanie promieniowania rentgenowskiego.

Zjawisko fotoelektryczne.

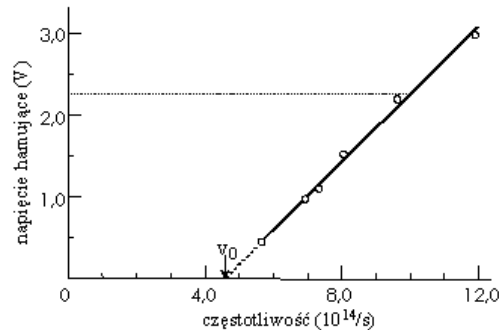
W roku 1886 Hertz odkrył, że wyładowanie elektryczne między dwoma elektrodami zachodzi łatwiej, gdy na jedną z elektrod pada promieniowanie nadfioletowe. Wkrótce potem Lenard wykazał, że dzięki naświetlaniu promieniowaniem nadfioletowym ułatwiane jest zachodzenie wyładowania elektrycznego, ponieważ pod wpływem tego promieniowania następuje emisja elektronów z powierzchni katody. **Zjawisko uwalniania przez światło elektronów z powierzchni rozmaitych substancji nazwane jest zjawiskiem fotoelektrycznym.**



Jeśli wytworzymy pewną różnicę potencjałów pomiędzy płytką A, z której uwalniane są elektrony, a płytką zbierającą B, to zaobserwujemy przepływ prądu. **Gdy U jest dostatecznie duże, wtedy prąd fotoelektryczny osiąga pewną wartość graniczną (prąd nasycenia).** Niektóre z elektronów dochodzą do elektrody B, pomimo że pole elektryczne działa na ich ruch hamująco. **Jednakże gdy różnica potencjałów U jest dostatecznie duża, równa wielkości U_0 zwanej napięciem hamującym, wtedy prąd fotoelektryczny całkowicie zanika.** Różnica potencjałów U_0 pomnożona przez ładunek elektronu jest miarą energii kinetycznej K_{\max} najszybszych uwolnionych elektronów:

$$K_{\max} = eU_0$$

Krzywa b odpowiada dwukrotnie mniejszemu natężeniu światła padającego niż krzywa a. **Napięcie hamujące jest niezależne od natężenia światła, natomiast natężenie prądów nasycenia I_a oraz I_b są wprost proporcjonalne do natężenia światła.**



Na rysunku przedstawiono dla sodu zależność napięcia hamującego od częstotliwości światła padającego. Zauważmy, że **istnieje ściśle określona częstotliwość progowa ν_0 , poniżej której zjawisko fotoelektryczne nie występuje.**

Gdy na metalową płytkę pada fala elektromagnetyczna i powoduje ona wybijanie elektronów, to teoretycznie, jeżeli wzięlibyśmy większe natężenie światła (mamy większe natężenie pola elektromagnetycznego), powinniśmy (zależnie od siły, a niezależnie od częstotliwości) zawsze obserwować efekt fotoelektryczny. A jednak okazuje się, że poniżej pewnej częstotliwości (granicznej) nie potrafimy tego wykryć.

Zjawisko fotoelektryczne ma trzy podstawowe cechy, których nie można wyjaśnić na gruncie klasycznej falowej teorii światła:

1. Z falowej teorii światła wynika, że amplituda oscylującego pola elektrycznego E fali świetlnej wzrasta, gdy wzrasta natężenie wiązki światła. Ponieważ siła działająca na elektron jest równa eE , z zależności tej wynika, że energia kinetyczna fotoelektronów również powinna wzrosnąć, gdy zwiększamy natężenie wiązki światła. Jednakże **K_{\max} jest niezależne od natężenia światła.**
2. Zjawisko fotoelektryczne powinno występować dla każdej częstotliwości światła, pod warunkiem, że natężenie światła jest wystarczająco duże, aby dostarczona została energia konieczna do uwolnienia elektronów. Jednak dla każdej powierzchni istnieje pewna charakterystyczna częstotliwość graniczna ν_0 . **Dla częstotliwości światła mniejszej od ν_0 zjawisko fotoelektryczne nie występuje, niezależnie od tego, jak silne jest oświetlenie powierzchni.**
3. Według teorii klasycznej energia świetlna jest jednorodnie rozłożona na całej powierzchni falowej. Zatem gdy wiązka światła jest dostatecznie słaba, powinno występować mierzalne opóźnienie czasowe pomiędzy chwilą, kiedy światło zaczyna padać na powierzchnię płytki, a momentem uwolnienia z niej elektronu. W tym właśnie czasie elektron powinien absorbować energię z wiązki światła aż do momentu, gdy nagromadzona energia będzie wystarczająca, aby elektron mógł wydobyć się z metalu. **Jednak nigdy nie stwierdzono żadnego mierzalnego opóźnienia czasowego.**

W 1905 r. Einstein zakwestionował słuszność klasycznej teorii światła i zaproponował nową teorię (nagroda Nobla 1921 rok). Założył, że energia jest skwantowana, a mianowicie skoncentrowana w oddzielnych porcjach (kwantach światła), które później nazwane zostały **fotonami**.

Wyniki doświadczeń interferencyjnych i dyfrakcyjnych zdecydowanie wskazują na to, że fotony nie rozchodzą się jak klasyczne cząstki, ale jak klasyczne fale w tym sensie, że obliczenia oparte na

propagacji tych fal w sposób poprawny wyjaśniają pomiary dotyczące średniego rozchodzenia się dużej liczby fotonów.

Einstein skupił uwagę na procesach emisji i absorpcji promieniowania i był pierwszym, który zdał sobie sprawę z tego, że w procesach tych dochodzą do głosu korpuskularne własności promieniowania.

Einstein założył, że porcja emitowanej energii jest początkowo zlokalizowana w przestrzeni i że pozostaje ona nadal zlokalizowana, gdy oddala się z prędkością światła od źródła. Założył on dalej, że ilość energii E zawarta w fotonie związana jest z jego częstotliwością następującą zależnością

$$E = h\nu.$$

Einstein założył również, że w zjawisku fotoelektrycznym jeden foton jest całkowicie absorbowany przez jeden elektron.

Gdy elektron emitowany jest z powierzchni metalu, wtedy jego energia kinetyczna wynosi<

$$K = h\nu - W$$

gdzie $h\nu_0$ jest energią zaabsorbowanego fotonu, a W jest pracą potrzebną do uwolnienia elektronu z metalu. Praca ta potrzebna jest do pokonania sił przyciągania pochodzących od atomów z powierzchni płytki oraz na pokrycie strat energii kinetycznej wskutek zderzeń elektronu wewnątrz płytki. W przypadku najslabiej związanego elektronu i braku strat wewnątrz płytki, wychodzący elektron będzie miał maksymalną energię kinetyczną K_{\max} :

$$K_{\max} = h\nu - W_0$$

gdzie W_0 , **energia charakterystyczna dla danego metalu, zwana pracą wyjścia, jest minimalną energią potrzebną elektronowi na pokonanie sił przyciągania wiążących go wewnątrz metalu, przekroczenie powierzchni i wydobyć się na zewnątrz.**

Rozważmy, w jaki sposób nowa teoria wyjaśnia trzy cechy zjawiska fotoelektrycznego:

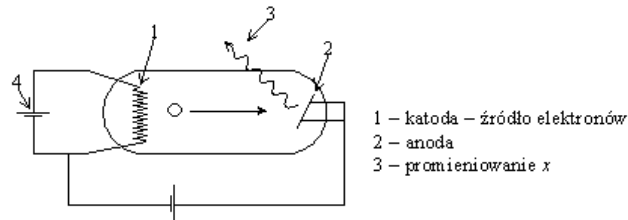
1. Brak zależności K_{\max} od natężenia światła. Zwiększanie natężenia światła zwiększa jedynie liczbę fotonów, a więc także prąd elektryczny. Nie zmienia zaś energii $h\nu$ pojedynczych fotonów.
2. Istnienie częstotliwości progowej. Jeśli $K_{\max} = 0$, to $h\nu_0 = W_0$, co zapewnia, że padający foton o częstotliwości ν_0 ma energię wystarczającą na wybitcie elektronu z metalu. Jeśli częstotliwość zostanie zmniejszona poniżej ν_0 , to pojedyncze fotony (niezależnie od ich liczby, a więc od natężenia światła) nie będą miały energii wystarczającej do uwolnienia elektronu.
3. Brak opóźnienia czasowego emisji elektronów. Zgodnie z tą teorią energia skoncentrowana jest w porcjach, a nie rozłożona na całej powierzchni. Jeśli na płytkę pada światło nawet o małym natężeniu, to przynajmniej jeden foton zostanie zaabsorbowany przez elektron i uwolni go.

$$K_{\max} = eU_0, \quad K_{\max} = h\nu - W_0 \quad \Rightarrow \quad U_0 = \frac{h\nu}{e} - \frac{W_0}{e}$$

Widzimy, że teoria Einsteina przewiduje **liniową zależność napięcia hamującego U_0 od częstotliwości ν** , co w zupełności zgadza się z wynikami doświadczalnymi.

Promieniowanie rentgenowskie.

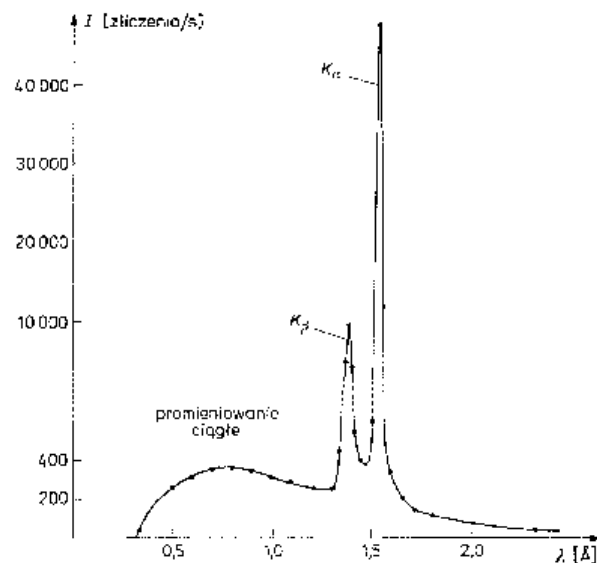
Promieniowanie X, nazwane tak przez ich odkrywcę Röntgena, jest promieniowaniem należącym do tej części widma, której odpowiada długość fali mniejsza od około 0,1 nm. Wykazuje ono typowe dla fal poprzecznych zjawiska polaryzacji, interferencji i dyfrakcji, znane już dla światła i innego promieniowania elektromagnetycznego. Promieniowanie X wytwarzane jest w lampie rentgenowskiej.



Podgrzana katoda jest źródłem elektronów, które następnie są przyspieszane napięciem przyspieszającym, osiągając duże energie. W bańce jest próżnia, by elektrony nie rozpraszaly się na cząsteczkach powietrza. Rozpędzone elektrony padają na anodę i zostają w niej wyhamowane, a każdy ładunek, który ulega przyspieszeniu emituje fale elektromagnetyczne. Więc jeśli elektrony miały duże prędkości (co uzyskuje się przez przyłożenie różnicy potencjałów rzędu kilku tysięcy woltów), a proces hamowania był szybki, to uzyskuje się silne promieniowanie elektromagnetyczne.

Jest to najprostsza lampa rentgenowska i nie uwzględniono tu chłodzenia anody, co w warunkach doświadczalnych jest konieczne. Najczęściej chłodzi się przepływającą wodą, ale także robi się tzw. wirujące anody: anoda jest w kształcie tarczy, która wiruje po to, by elektrony uderzały za każdym razem w inne miejsce.

Zgodnie z prawami fizyki klasycznej w wyniku hamowania elektronów w materiale tarczy, aż do ich całkowitego zatrzymania, następuje emisja promieniowania elektromagnetycznego o widmie ciągłym.



Jednak może się zdarzyć, że elektron uderzając w anodę nie tylko zostanie wyhamowany, ale może wybić elektron z atomu anody. Zostanie dziura, którą wypełni elektron spadający z wyższych powłok, z czym związane jest promieniowanie charakterystyczne dla danego pierwiastka. Dlatego ostatecznie wykres przedstawia widmo ciągłe promieniowania X z ostrymi pikami promieniowania charakterystycznego.

Najbardziej charakterystyczną cechą krzywych rozkładu widmowego jest **istnienie dla danej**

wartości energii elektronów dobrze określonej minimalnej długości fali λ_{\min} , zwanej krótkofalową granicą promieniowania. Choć kształt krzywej rozkładu dla widma ciągłego promieniowania rentgenowskiego zależy nieznacznie od wyboru materiału tarczy, jak również od

napięcia U przyspieszającego elektrony, to wartość λ_{\min} zależy jedynie od U i jest taka sama dla wszystkich materiałów, z jakich wykonane są tarcze. Tego faktu klasyczna teoria elektromagnetyzmu nie jest w stanie wyjaśnić. W świetle tej teorii nie istnieją żadne powody, aby z tarczy nie mogły być wysyłane fale o długości mniejszej od jakiejś wartości krytycznej.

Natomiast jeśli promieniowanie rentgenowskie traktujemy jako strumień fotonów, to wyjaśnienie obserwowanych faktów jest proste. Elektron o początkowej energii kinetycznej K , w wyniku oddziaływania z ciężkim jądrem atomu tarczy jest hamowany i energia, którą wówczas traci pojawia się w formie kwantów - fotonów promieniowania rentgenowskiego. Elektrony oddziałują z naładowanym jądrem atomu za pośrednictwem pola kulombowskiego. W procesie tym elektron przekazuje jądro pewien pęd. Towarzyszące temu hamowanie ruchu elektronu prowadzi do emisji fotonu. Ponieważ jądra tarczy są bardzo ciężkie, więc energię, jaką uzyskują one podczas zderzenia, można zaniedbać. **Energia powstającego fotonu wyraża się wzorem**

$$h\nu = K - K'$$

gdzie K jest energią kinetyczną elektronu przed zderzeniem, a K' po zderzeniu.

Foton o najmniejszej długości fali będzie emitowany wtedy, gdy elektron straci całą swoją energię kinetyczną w jednym procesie zderzenia hamującego jego ruch. Ponieważ K równe jest eU , czyli energii, jaką nabywa elektron w wyniku przyspieszania go za pomocą różnicy potencjałów U przyłożonej w lampie rentgenowskiej, więc zachodzi relacja

$$eU = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

czyli

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

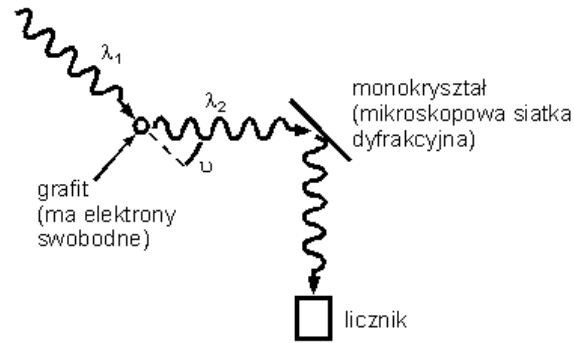
Tak więc minimalna długość fali występująca w widmie ciągłym, czyli krótkofalowa granica widma, odpowiada zamianie całej energii kinetycznej elektronów na promieniowanie rentgenowskie.

Promieniowanie rentgenowskie o widmie ciągłym nazywane jest promieniowaniem hamowania. Powstaje ono nie tylko w lampach rentgenowskich, lecz zawsze wtedy, gdy szybkie elektrony zderzają się z materią.

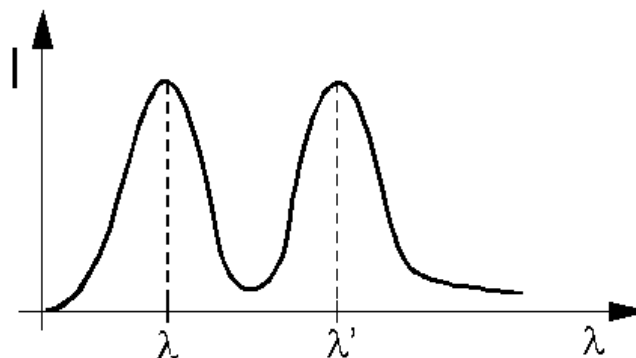
Zjawisko powstawania promieniowania hamowania można uważać za proces odwrotny do zjawiska fotoelektrycznego. W zjawisku fotoelektrycznym foton jest absorbowany i jego energia i pęd przekazywane są elektronowi i jądro odrzutu. W procesie wytwarzania promieniowania hamowania powstaje foton, którego pęd i energia pochodzi od zderzających się ze sobą elektronu i jądra. W procesie tym mamy do czynienia z kreacją fotonów, a nie z ich absorpcją lub rozpraszaniem przez materię.

4. Zjawisko Comptona.

W 1923 roku A.H. Compton odkrył zjawisko rozpraszania promieni rentgenowskich na cząstkach naładowanych (nagroda Nobla 1927 r).



W swoich doświadczeniach Compton stosował wiązkę promieniowania rentgenowskiego o ściśle określonej długości fali λ_1 i kierował ją na grafitową tarczę. Dla różnych kątów rozproszenia mierzył on natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w funkcji długości fali.



Rys. Natężenie wiązki rozproszonej pod kątem θ w zależności od długości fali ($\lambda = \lambda_1$, $\lambda' = \lambda_2$).

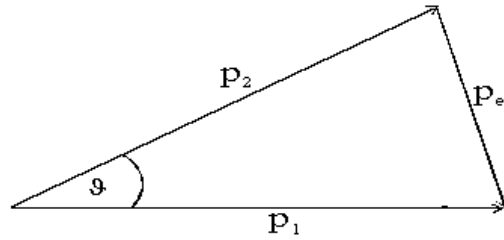
Łatwo zauważyć, że chociaż wiązka padająca zawiera w zasadzie jedną długość fali λ_1 , rozkład natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego ma maksima dla dwu długości fali. Jedna długość fali równa jest długości fali padającej, druga λ_2 jest od niej większa o wielkość $\Delta\lambda$. **To tak zwane przesunięcie komptonowskie $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ zmienia się wraz z kątem, pod którym obserwujemy rozproszone promieniowanie rentgenowskie.**

Pojawienie się promieniowania rozproszonego o długości fali λ_2 nie można wytłumaczyć, jeśli padające promieniowanie traktuje się jako klasyczną falę elektromagnetyczną.

Compton postulował, że padająca wiązka promieniowania rentgenowskiego nie jest falą o częstotliwości ν , lecz strumieniem fotonów, z których każdy ma energię $E = h\nu$. Fotony te zderzają się ze swobodnymi elektronami tarczy, podobnie jak zderzają się ze sobą kule bilardowe. Ponieważ padające fotony podczas zderzeń przekazują część swojej energii elektronom, więc rozproszony foton musi mieć energię E_2 mniejszą od E_1 , a zatem i niższą częstotliwość, co z kolei daje większą długość fali. Taka interpretacja Comptona jakościowo wyjaśnia obserwowaną zmianę długości fali wiązki rozproszonej. Zauważmy, że rozważając oddziaływanie promieniowania z elektronami tarczy, wiązkę promieniowania traktujemy jako strumień cząstek, a nie jako falę. Ponadto w odróżnieniu od zjawiska fotoelektrycznego fotony w zjawisku Comptona są raczej rozpraszane a nie absorbowane. Przeanalizujemy teraz ilościowo proces zderzenia pojedynczego fotonu z elektronem.

Korzystamy z niezmiennika relatywistycznego: $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$

Dla fotonu $m_0 = 0$, więc $E = pc \Rightarrow p = \frac{E}{c} \Rightarrow p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$



zasada zachowania pędu: $\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \vec{p}_e \Rightarrow p_1^2 = p_2^2 + p_e^2 - 2p_2 p_e \cos\theta$

Zasada zachowania energii: $E_1 + m_e c^2 = E_2 + E_e \Rightarrow E_e^2 = (E_1 - E_2 + m_e c^2)^2$

Otrzymane E_e^2 i p_e^2 wstawiamy do niezmiennika relatywistycznego: $E_e^2 = m_e^2 c^4 + p_e^2 c^2$

Dokonyjemy przekształceń

$$\begin{aligned} E_1^2 + E_2^2 + m_e^2 c^4 + 2E_1 m_e c^2 - 2E_2 m_e c^2 - 2E_1 E_2 &= \\ &= m_e^2 c^4 + p_1^2 c^2 + p_2^2 c^2 - 2p_1 p_2 c^2 \cos\theta \\ p_1^2 c^2 &= E_1^2, \quad p_2^2 c^2 = E_2^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_e c^2 (E_1 - E_2) - E_1 E_2 &= -p_1 p_2 c^2 \cos\theta \\ m_e c^2 \left(\frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} \right) - \frac{h^2 c^2}{\lambda_1 \lambda_2} &= -\frac{h^2 c^2}{\lambda_1 \lambda_2} \cos\theta \\ m_e c^2 (\lambda_2 - \lambda_1) - hc &= -hc \cos\theta \\ m_e c^2 (\lambda_2 - \lambda_1) &= hc - hc \cos\theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 &= \frac{hc}{m_e c^2} (1 - \cos\theta) = 2\lambda_e \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \frac{h}{m_e c} &= \lambda_e \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ m} \end{aligned}$$

gdzie λ_e jest to tzw. komptonowska długość fali elektronu.

Zjawisko Thomsona.

Obecność maksimum odpowiadającego fotonom rozproszonym o niezmięnionej długości fali nadal wymaga wyjaśnienia. **Proces rozpraszania fotonów bez zmiany długości fali nazywany jest rozpraszaniem Thomsona.**

Interpretacja kwantowa.

Cały czas zakładaliśmy, że elektron, z którym foton się zderza, jest elektronem swobodnym. Jednak jeśli elektron jest początkowo związany, powyższe założenie jest uzasadnione, kiedy tylko energia kinetyczna uzyskiwana przez elektron podczas zderzenia jest dużo większa od energii wiązania tego elektronu. Jeśli natomiast elektron jest silnie związany w atomie tarczy lub gdy energia padającego fotonu jest bardzo mała, wtedy istnieje pewne prawdopodobieństwo, że elektron nie zostanie od atomu oderwany. W takim przypadku zderzenie może być traktowane jako zderzenie fotonu z całym atomem. Wtedy masą charakterystyczną dla procesu jest masa M atomu i we wzorze na przesunięcie Comptona należy ją podstawić w miejsce masy elektronu m_e . Ponieważ $M \gg m_e$, przesunięcie komptonowskie dla takich zderzeń, w których elektrony są silnie związane, jest tak małe, że doświadczalnie nie daje się wyznaczyć. Tak więc rozproszony foton ma w zasadzie niezmienną długość fali.

Niektóre fotony są rozpraszane na elektronach, które w następstwie zderzenia są uwalniane; długość fali tych fotonów ulega zmianie. Inne fotony są rozpraszane na elektronach, które mimo zderzenia pozostają związane w atomie; długość fali tych fotonów nie ulega zmianie.

Interpretacja klasyczna.

Thomson rozważał promieniowanie rentgenowskie jako wiązkę fal elektromagnetycznych. Drgający wektor pola elektrycznego fali działa na elektrony atomów tarczy. W rezultacie na elektron działa siła wprawiająca go w drgania, a więc wywołująca ruch przyspieszony. Elektron poruszający się ruchem przyspieszonym wypromieniowuje fale elektromagnetyczne o tej samej częstotliwości co fale padające oraz będące z nimi w zgodnej fazie. Tak więc elektrony atomów mogą pochłaniać energię z padającej wiązki promieniowania rentgenowskiego i rozpraszać ją we wszystkich kierunkach. Przy tym długość fali promieniowania rozproszonego jest taka sama jak promieniowania padającego.

Chociaż klasyczne wyjaśnienie istnienia rozpraszania Thomsona jest różne od kwantowego, to oba podejścia wyjaśniają obserwowane doświadczalnie fakty. Stąd wnioskujemy, że rozpraszanie Thomsona jest przykładem zjawiska, przy interpretacji którego wyniki teorii klasycznej i kwantowej się pokrywają.

Nasuwa się pytanie, w jakim zakresie widma elektromagnetycznego dominującym procesem będzie rozpraszanie Thomsona, a w jakim rozpraszanie Comptona. Dla $\lambda \rightarrow \infty$ dominuje rozpraszanie Thomsona. Gdy przechodzimy do zakresu promieniowania rentgenowskiego rozpraszanie Comptona zaczyna odgrywać coraz większą rolę, szczególnie dla tarcz rozpraszających złożonych z atomów o małej liczbie atomowej. W przypadku takich tarcz elektrony nie są silnie związane w atomach i w konsekwencji zmiana długości fali w procesie rozpraszania na elektronie, który w rezultacie zostaje uwalniany, staje się łatwo mierzalna. W przypadku promieniowania gamma, dla którego można przyjąć, że $\lambda \rightarrow 0$, energia fotonu staje się tak duża, iż w procesie zderzenia elektron jest zawsze uwalniany i w rezultacie dominuje rozpraszanie komptonowskie. Właśnie w zakresie fal krótkich teoria klasyczna nie jest w stanie wyjaśnić zjawiska rozpraszania promieniowania.

5. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią.

Rozważmy równoległą wiązkę fotonów przechodzącą przez warstwę materii. Fotony mogą oddziaływać z atomami warstwy na drodze czterech różnych procesów. Są to: zjawisko fotoelektryczne, tworzenie par, zjawisko Thomsona i zjawisko Comptona.

Zjawisko fotoelektryczne

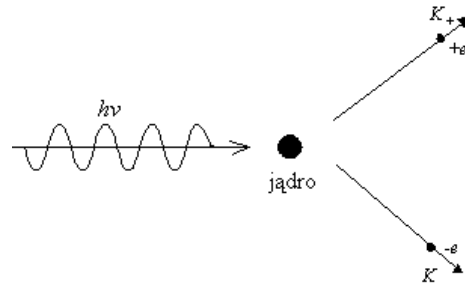
Omówione w pyt. III

Zjawisko Thomsona i zjawisko Comptona

Omówione w pyt. IV

Kreacja i anihilacja par

Oprócz zjawiska fotoelektrycznego, Comptona i Thomsona istnieje jeszcze jeden proces, w którym fotony w wyniku oddziaływania z materią tracą swą energię. Jest to zjawisko **kreacji par**. Zjawisko tworzenia par jest również doskonałym przykładem przemiany energii promienistej w energię spoczynkową, a także w energię kinetyczną.



W procesie tym foton o wysokiej energii traci wskutek zderzenia z jądrem całą swą energię $h\nu$ i jej kosztem powstaje para cząstek - elektron i pozyton, mających pewną energię kinetyczną. **Pozyton jest cząstką o własnościach identycznych z własnościami elektronu, z wyjątkiem znaku ładunku elektrycznego (i kierunku momentu magnetycznego).**

W procesie tworzenia par energia przekazana jądru ulegającemu odrzutowi jest zanedbywalna, ponieważ jądro ma dużą masę. Obie cząstki mają jednakowe energie spoczynkowe m_0c^2 . Wyprodukowany pozyton ma nieco większą energię kinetyczną, ponieważ w wyniku oddziaływania kulombowskiego wytworzonej pary z dodatnio naładowanym jądrem występuje przyspieszenie pozytonu i hamowanie elektronu

$$h\nu = E_- + E_+ = K_- + K_+ + 2m_0c^2$$

Podstawowe prawa, które muszą być spełnione podczas oddziaływania to: prawo zachowania całkowitej energii relatywistycznej, prawo zachowania pędu oraz prawo zachowania ładunku. Obecność ciężkiego jądra (które może odebrać część pędu nie zmieniając przy tym w sposób znaczny bilansu energetycznego) jest konieczne, aby w procesie tworzenia pary spełnione były jednocześnie zarówno prawo zachowania pędu jak i energii. **Mówimy, że proces kreacji par przebiega w polu jądra**, czyli w polu oddziaływania z jądrem.

Możemy stwierdzić, że **minimalna energia fotonu, zwana inaczej energią progową, potrzebna do wytworzenia pary cząstek**, wynosi $2m_0c^2$, czyli 1,02 MeV, co odpowiada długości fali 0,012 Å. Jeżeli długość fali jest mniejsza, a tym samym energia jest większa od energii progowej, to wytworzona para cząstek ma oprócz energii spoczynkowej również pewną energię kinetyczną.

Oczywiście taki pozyton nie żyje długo, ponieważ zaraz po napotkaniu elektronu anihiluje.

W przyrodzie pary elektron-pozyton wytwarzane są przez fotony promieniowania kosmicznego, a w laboratoriach przez fotony wytwarzane w akceleratorach cząstek. Pary innych cząstek, jak proton-antyproton można również wytworzyć, o ile fotony mają wystarczająco dużą energię. Ponieważ elektron i pozyton mają najmniejszą masę spoczynkową ze wszystkich znanych cząstek, więc energia progowa, konieczna do ich wytworzenia, jest także najmniejsza. Doświadczenia potwierdzają kwantowy obraz zjawiska tworzenia par. Natomiast w ramach teorii klasycznej nie można znaleźć żadnego wyjaśnienia tego zjawiska.

Ze zjawiskiem kreacji par ściśle związany jest proces odwrotny zwany anihilacją par. Polega on na tym, że gdy spoczywające cząstki - elektron i pozyton - znajdują się blisko siebie, wtedy łączą się ze sobą i ulegają anihilacji. W rezultacie następuje unicestwienie dwóch cząstek materialnych, w miejsce których powstaje promieniowanie elektromagnetyczne. Ponieważ początkowy pęd układu wynosił

zero, a pęd w rozważanym procesie musi być zachowany, więc nie może powstać tylko jeden foton. Najbardziej prawdopodobnym procesem jest kreacja dwóch fotonów poruszających się w przeciwnych kierunkach z jednakowymi pędami. Jeśli para cząstek ma na początku pewną energię kinetyczną, to energia powstających fotonów będzie większa niż 0,51 MeV i odpowiednio długość fali może być mniejsza niż 0,024 Å.

W wyniku występowania zjawiska fotoelektrycznego oraz kreacji par zachodzi całkowita absorpcja fotonów, natomiast zjawisko Comptona i zjawisko Thomsona prowadzą do rozpraszania fotonów.

Określając prawdopodobieństwo zachodzenia tych procesów w danych warunkach, podaje się wielkości zwane przekrojami czynnymi.

Przeanalizujmy problem na przykładzie zjawiska fotoelektrycznego.

Zauważmy, że liczba N aktów absorpcji powinna wzrastać proporcjonalnie do liczby fotonów I padających na warstwę oraz do liczby n atomów tarczy przypadających na jednostkę powierzchni, więc

$$N \sim I \cdot n$$

Powyższy związek zapiszemy w formie równości, stałą proporcjonalności oznaczając symbolem σ :

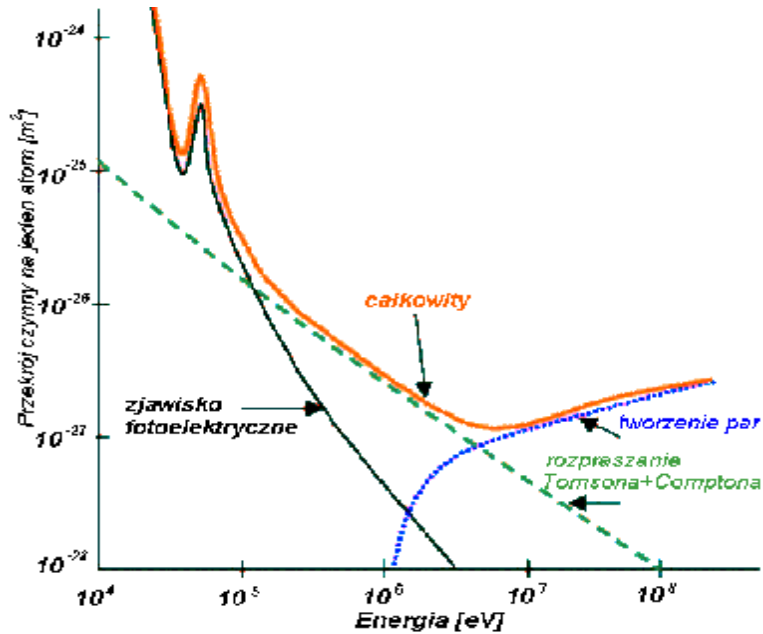
$$N = \sigma I n,$$

gdzie σ jest przekrojem czynnym.

Przekrój czynny, który jest wielkością zależną zarówno od energii fotonu jak i rodzaju atomu, stanowi miarę efektywności, z jaką takie atomy absorbują fotony w zjawisku fotoelektrycznym. Wymiarem przekroju czynnego jest wymiar powierzchni.

Oczywiście takie same rozważania można przeprowadzić dla innych zjawisk. Pojęcie przekroju czynnego jest sposobem liczbowego wyrażenia prawdopodobieństwa, iż dany rodzaj atomu powoduje, że foton o danej energii ulega danemu procesowi.

Na wykresie dla zjawiska fotoelektrycznego obserwujemy skoki. Związane jest to z pracą wybijającą elektrony z atomów (nie z pracą wyjścia) w ten sposób, że jeżeli



dostarczymy energię potrzebną na pracę wyjścia z metalu, to elektrony mamy na powierzchni i prawdopodobieństwo zajścia następnego zjawiska gwałtownie maleje aż do momentu, gdy osiągniemy energię umożliwiającą wybitcie elektronu z atomu, a następnie na powierzchnię metalu.

Całkowity przekrój czynny przypadający na jeden atom jest sumą przekrojów czynnych na rozpraszanie, zjawiska fotoelektrycznego i tworzenia par. Wielkość ta określa prawdopodobieństwo występowania jakiegokolwiek oddziaływania fotonu z atomem. Ponieważ prawdopodobieństwo występowania każdego z tych procesów w różny sposób zależy od liczby atomowej, więc zakresy energii, w których poszczególne procesy dominują, są zupełnie inne dla atomów o różnych liczbach atomowych

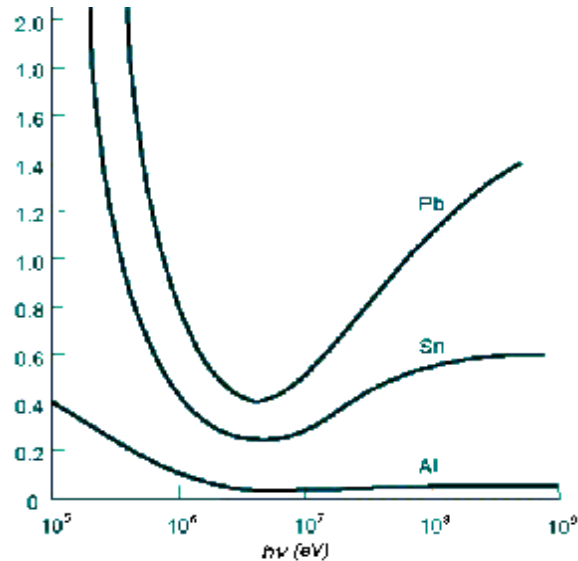
Proces	Ołów [eV]	Aluminium [eV]
Zjawisko fotoelektryczne	$h\nu < 5 \cdot 10^5$	$h\nu < 5 \cdot 10^4$
Rozpraszanie	$5 \cdot 10^5 < h\nu < 5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^4 < h\nu < 1 \cdot 10^7$
Tworzenie par	$5 \cdot 10^6 < h\nu$	$1 \cdot 10^7 < h\nu$

Oprócz przekroju czynnego wprowadza się jeszcze jedną wielkość zwaną współczynnikiem osłabienia. Natężenie wiązki, określane liczbą fotonów I , jaką zawiera wiązka, maleje wykładniczo, gdy grubość warstwy t wzrasta. **Wielkość σ_p , zwana współczynnikiem osłabienia, ma wymiar m^{-1} i równa jest odwrotności grubości warstwy Δ potrzebnej do osłabienia wiązki e razy.** Grubość ta czasami nazywana jest odległością osłabienia:

$$\Delta = \frac{1}{\sigma_p}$$

Współczynnik osłabienia jest zależny od energii fotonu w ten sam sposób jak całkowity przekrój czynny.

Na rysunku przedstawione są zmierzone współczynniki osłabienia dla ołowiu, cyny i aluminium (dla fotonów o stosunkowo wysokiej energii).



6. Fale de Broglie'a (własności, omówienie doświadczeń).

W 1923 r L. de Broglie wysunął hipotezę, że dwoiste, to jest korpuskularno – falowe zachowanie się jest cechą nie tylko promieniowania, lecz również materii. Tak samo jak z fotonem jest stowarzyszona pewna fala świetlna, która rządzi jego ruchem, tak i cząsteczce materialnej przypisana jest pewna, określająca jej ruch fala materii.

Za to odkrycie de Broglie otrzymał nagrodę Nobla w 1929 roku.

De Broglie zaproponował, żeby falowe aspekty materii powiązać ilościowo z ich cechami korpuskularnymi w dokładnie taki sam sposób, jak w przypadku promieniowania. Dla materii jak i promieniowania całkowita energia E dowolnego obiektu fizycznego jest związana z częstotliwością ν fali stowarzyszonej opisującej jego ruch następującą relacją:

$$E = h\nu,$$

a pęd p tego obiektu związany jest z długością przypisanej mu fali następującą równością:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Wielkości charakterystyczne dla cząstki - energia i pęd - są związane za pośrednictwem stałej Plancka h z wielkościami charakterystycznymi dla fali - częstotliwością ν i długością fali λ . **Wzór w postaci**

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

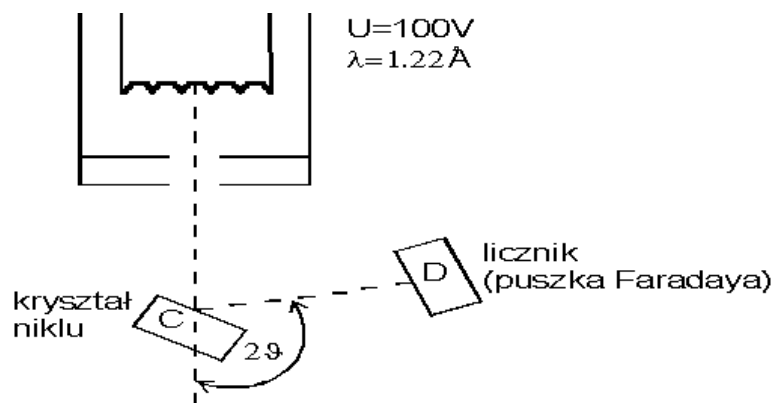
zwany jest wzorem de Broglie'a. Określa on długość fali de Broglie'a λ , czyli długość fali materii stowarzyszonej z ruchem cząstki materialnej o pędzie p .

W celu zaobserwowania falowych aspektów ruchu cząstek materialnych musimy dysponować układem fizycznym o otworach lub przesłonach mających odpowiednio małe rozmiary. Takim układem możliwym do wykorzystywania w doświadczeniu jest sieć krystaliczna o odległościach między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi rzędu 1Å. Doświadczenia potwierdzające słuszność teorii de Broglie'a przeprowadzili Davisson i Germer w 1927 roku oraz Thomson w 1928 roku. W 1937 roku Davisson i Thomson otrzymali nagrodę Nobla.

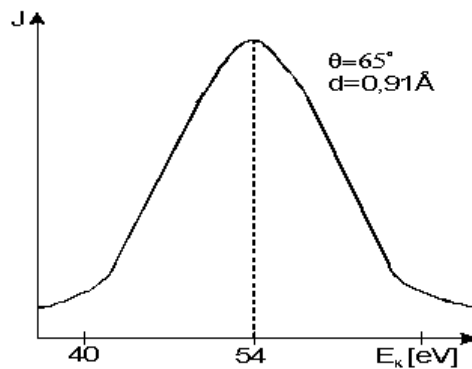
Dla elektronów przyspieszanych napięciem U spełniona jest relacja:

$$\lambda [\text{nm}] = \frac{1,225}{\sqrt{U[\text{V}]}}$$

Doświadczenie Davissona-Germera.



Elektrony emitowane przez rozgrzane włókno przyspieszane są za pomocą różnicy potencjałów U i wylatują z "działka elektronowego" mając energię kinetyczną równą eU . Wiązka elektronów pada następnie na monokryształ niklu (C). Detektor (D) ustawiony jest pod pewnym kątem 2θ i dla różnych wartości napięcia przyspieszającego U mierzone jest natężenie rozproszonej wiązki.



Obecność maksimum w rozkładzie natężenia elektronów stanowi jakościowy dowód słuszności postulatu de Broglie'a. Istnienie tego maksimum można wyjaśnić jedynie jako wynik interferencji fal rozproszonych na periodycznie rozmieszczonych atomach, tworzących płaszczyzny krystaliczne monokryształu. Zjawiska tego nie da się wytłumaczyć na podstawie analizy ruchu cząstki klasycznej, lecz tylko na gruncie teorii ruchu falowego. Interferencja z jaką mamy do czynienia w omawianym doświadczeniu nie jest interferencją fal stowarzyszonych z jednym elektronem z falami stowarzyszonymi z innymi elektronami. Jest to interferencja związanych z tym samym elektronem fal ugiętych na różnych obszarach kryształu.

Wszystkie wyniki doświadczalne zgadzały się doskonale, ilościowo i jakościowo, z postulatem de Broglie'a i stanowiły przekonujący dowód na to, że cząstki materialne poruszają się zgodnie z prawami ruchu falowego.

Korzystając z **warunku Bragga na wzmocnienie** możemy wyliczyć długość fali

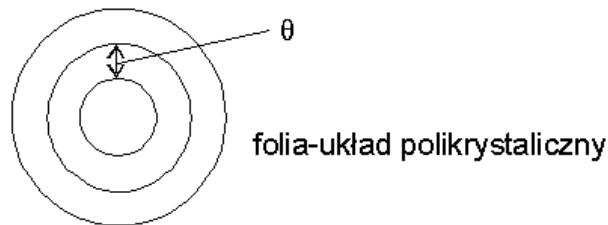
$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta = 2 \cdot 0,91 \cdot \sin(65^\circ) = 1,65 \text{ \AA}$$

i porównać ją z długością fali de Broglie'a.

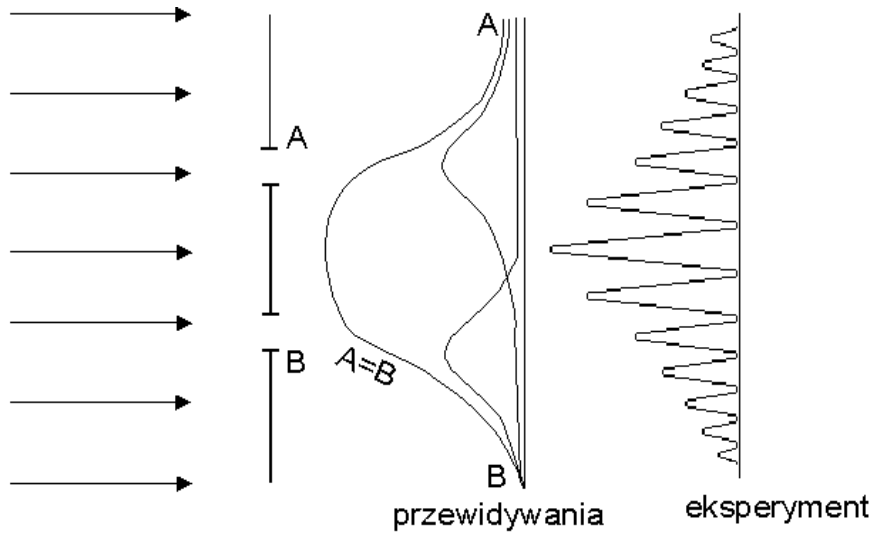
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} = \frac{12,25}{\sqrt{U}} = \frac{12,25}{\sqrt{54}} = 1,67 \text{ \AA}$$

W granicach błędu wartości długości fali są takie same.

Doświadczenie Thomsona.



Thomson wykazał, że wiązka elektronów przechodząc przez cienkie folie polikrystaliczne (np. złota, aluminium, miedzi) ulega również dyfrakcji, a następnie w sposób niezależny szczegółowo potwierdził relację de Broglie'a $\lambda = h/p$. Polikryształy to substancje składające się z dużej liczby przypadkowo zorientowanych mikroskopijnych kryształów. Thomson stosował elektrony o dużej energii, a więc bardziej przenikliwe, tak że wiele setek płaszczyzn atomowych brało udział w tworzeniu fali ugiętej. Otrzymał pierścienie dyfrakcyjne podobne do tych uzyskiwanych przy dyfrakcji promieniowania X. Za pomocą tego doświadczenia można było wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe oraz stałe sieci krystalicznej metalu.



Doświadczenie Sterna.

W 1929 roku Otto Stern przeprowadził dyfrakcję atomów wodoru i helu na kryształach fluorku litu i chlorku sodu (nagroda Nobla dla Sterna w 1943 roku). Dla gazu idealnego cząsteczek materialowych o masie m będącego w równowadze termodynamicznej w temperaturze T , najbardziej prawdopodobna prędkość cząsteczki wynosi (z rozkładu Maxwella):

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Dla $T = 360 \text{ K}$ otrzymujemy :

$$\lambda_H = 1,3 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{He} = 0,9 \text{ \AA}$$

Doświadczenia potwierdziły, że nie tylko elektrony, lecz wszystkie poruszające się materialne obiekty, naładowane i nienaładowane, wykazują cechy falowe w warunkach charakterystycznych dla optyki fizycznej. Stern wykonał doświadczenia, z których wynika istnienie zjawisk dyfrakcyjnych w przypadku rozpraszania wiązek atomów wodoru oraz wiązek atomów helu. Ponadto Fermi, Marshall i Zinn zademonstrowali występowanie zjawisk interferencji i dyfrakcji dla powolnych neutronów.

Własności fal materii.

Fale, zarówno dla fotonów, jak i dla cząstek materialnych, możemy traktować jako zwartą grupę małych fal składowych. Pomysł grupy fal poruszającej się z prędkością różną od prędkości jej fal składowych odgrywa istotną rolę w koncepcji de Broglie'a. Cząstki materialne i kwanty światła (fotony) są grupami fal (pakietami) niosącymi energię i pęd. Taki pakiet falowy normalnie obserwujemy jako cząstkę (elektron, proton, foton...). Jednakże fale składowe pakietu składają się z wielu fal o zbliżonych długościach, które tworzą razem wypadkową. Fale składowe są w zgodnej fazie blisko środka grupy, gdzie indziej natomiast są przesunięte w fazie i znoszą się. Indywidualne fale składowe rozciągają się jednak daleko po obu stronach pakietu i poruszają się prędzej niż grupa.

Cząstka o masie m i prędkości v ma pęd mv ; jej pakiet falowy porusza się z PRĘDKOŚCIĄ GRUPOWĄ v , fale składowe zaś poruszają się z prędkością fazową v_f większą niż v .

Prędkość fazowa.

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v} > c$$

Dla cząstki materialnej $v_f > c$. Wraz ze wzrostem pędu prędkość fazowa maleje aż do prędkości światła.

Prędkość grupowa (prędkość przenoszenia informacji)

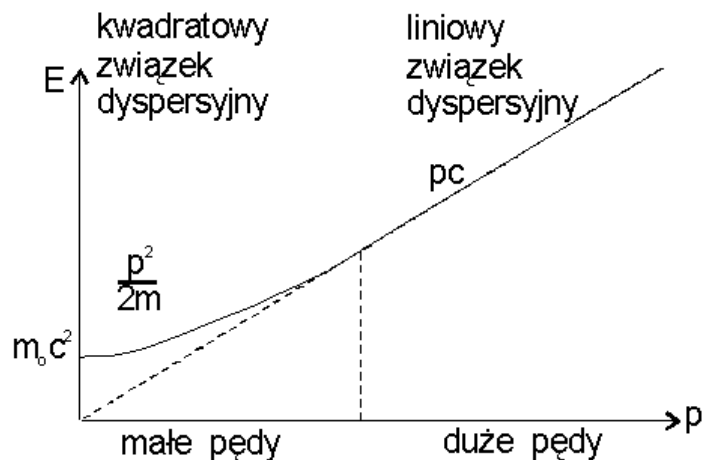
Korzystając z niezmiennika relatywistycznego $E^2 - p^2c^2 = m_0^2c^4$ otrzymujemy :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v$$

Pochodna to styczna do wykresu $E(p)$, jest więc zawsze mniejsza od prędkości światła.

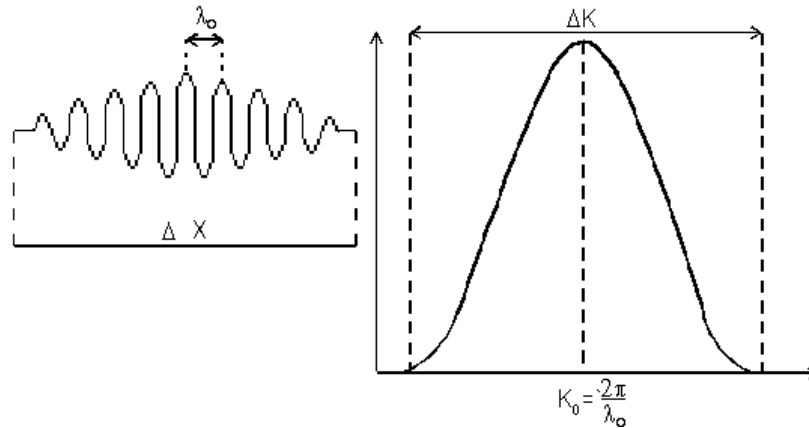
Z powyższych relacji otrzymujemy $v \cdot v_f = c^2$. Nie przeczy to teorii względności, gdyż fale składowe są falami fazowymi, które nie przenoszą energii z tą prędkością. Pojęcie cząstki jako zwartego pakietu falowego nie wyjaśnia dualizmu falowo-korpuskularnego, ale ułatwia przyjęcie takiego punktu widzenia.

Zależność $E(p)$ - związek dyspersyjny.



Związek dyspersyjny w zależności od wartości pędu przechodzi z kwadratowego w liniowy.

Paczka falowa i zasada nieoznaczoności.



Można pokazać, że dla paczki falowej zlokalizowanej w obszarze o szerokości Δx :

$$\Delta k \geq \frac{1}{\Delta x}$$

oraz
$$\Delta p = \Delta\left(\frac{\hbar}{\lambda}\right) = \Delta\left(\frac{\hbar}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda}\right) = \Delta(\hbar \cdot k) = \hbar \cdot \Delta k$$

czyli
$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$$

Z faktu, że z cząstką stowarzyszona jest fala, a zaburzenie jest lokalne, dostajemy zasadę nieoznaczoności Heisenberga. Heisenberg sformułował ją w 1927r.s

Wśród wielkości fizycznych opisujących zachowanie układu atomowego można wyróżnić pary o tej własności, że niemożliwe jest równoczesne przeprowadzenie ścisłego pomiaru obu wielkości z danej pary. Iloczyn nieoznaczoności obu zmiennych wynosi co najmniej \hbar .

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar$$

Nie znamy warunków brzegowych ze stuprocentową dokładnością, więc nie jesteśmy w stanie przewidzieć ewolucji układu, a zasada nieoznaczoności zakłada, że nigdy nie będziemy znali warunków brzegowych. Pojęcie toru przestaje mieć sens, ponieważ równanie ruchu nie ma przewidywanych rozwiązań. Należało stworzyć teorię opartą na rachunku prawdopodobieństwa.

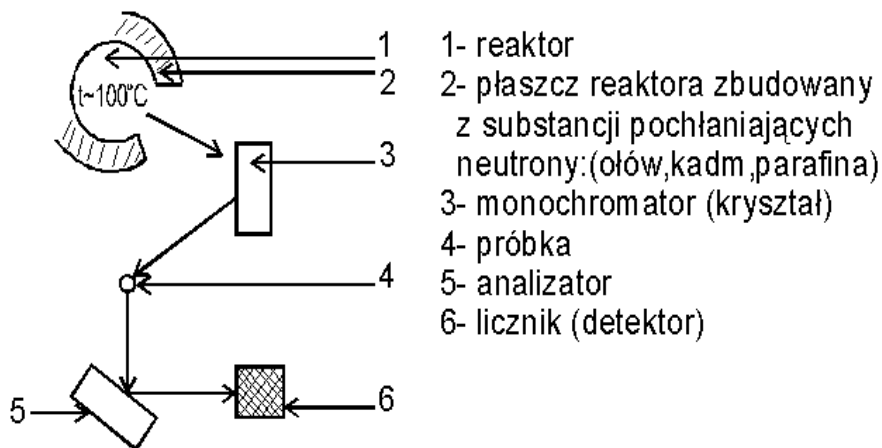
Neutronografia.

Odkąd przekonano się, że z cząstkami można stowarzyszyć fale, rozwinęła się dość szybko jedna z metod badawczych – neutronografia.

Związane jest to z pewnymi charakterystycznymi własnościami neutronów. W temperaturze niewiele wyższej od temperatury pokojowej ($T = 300 \text{ K}$) neutrony mają bardzo korzystną długość fali. Ponadto neutrony są cząstkami obojętymi, więc ich oddziaływanie z materią jest w znaczny sposób ograniczone, dzięki czemu neutrony mogą głęboko wnikać w badaną próbkę, w przeciwieństwie np. do elektronów, dla zatrzymania których wystarczy cienka folia metalowa. Elektronami można badać wyłącznie powierzchnie próbek, natomiast neutronami w zasadzie całość, ponieważ neutrony oddziałują tylko z jądrami (ze względu na różnicę mas prawie nie widzą elektronów). Nawet fakt zderzenia neutronu z jądrem jest mało prawdopodobny, a nie działają tu żadne siły dalekiego zasięgu, które zwiększałyby przekrój czynny tego zjawiska.

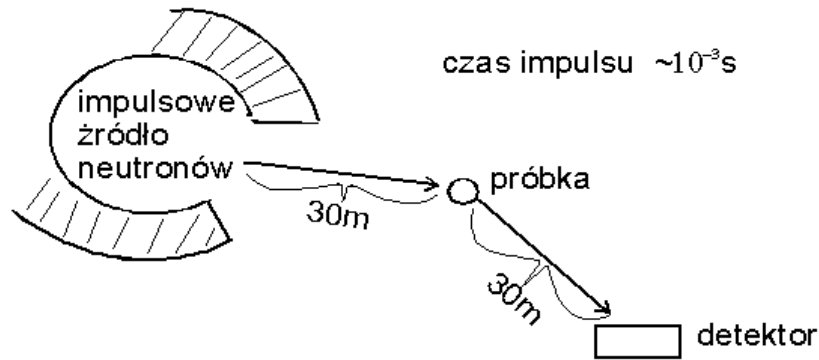
Właśnie tę dużą przenikliwość wykorzystano w neutronografii do badania nawet dużych próbek. Głównym źródłem neutronów są reaktory lub źródła spalacyjne.

Spektrometr TAS (trzyosiowy)



W reaktorze wytwarza się $10^{10} - 10^{12}$ neutronów na cm^2 na s. Neutrony o stosunkowo dużej masie i energii około 10^{-3} eV łatwo wzbudzają drgania sieci (są to tzw. nieelastyczne oddziaływania neutronów z siecią krystaliczną). Drgania te nazywamy **fononami** (w przeciwieństwie do fotonów, które są elektromagnetycznymi drganiami próżni). Analizator to kryształ, który daje analizę energii neutronów (również uwzględnia nieelastyczne oddziaływania z siecią monochromatora).

Spektrometr TOF (time of flight)



Im większa energia neutronów, tym większa prędkość. Żeby zmierzyć długość fali, wystarczy zmierzyć prędkość neutronów, czyli czas przelotu. Takie termiczne neutrony mają prędkość kuli karabinowej. Żeby to zmierzyć, robi się urządzenia zwane czoperami. Czopery przerywają impulsowo wiązkę neutronów, sterując przepustowością kanałów. Do takich pomiarów stosuje się też impulsowe źródła neutronów.

Na podstawie określania czasu przelotu można analizować całą wiązkę neutronów złożoną z cząstek o różnej długości fali.

W reaktorach w czasie zachodzenia reakcji jądrowej dostajemy neutrony prędkie, więc trzeba zmniejszyć ich energię – oziębic je. Proces ten realizowany jest w bardzo prosty sposób: polega na zderzeniu rozpędzonych neutronów i stopniowym wytrącaniu energii. Ostatecznie otrzymujemy neutrony termiczne. Urządzenie, które powoduje zmianę energii neutronów nazywamy moderatorem; najczęściej spotykane są moderatory grafitowe.

Reaktory nie są jednak jedynymi źródłami neutronów. Do badań wykorzystuje się tzw. źródła spalacyjne, ponieważ są prostsze i bezpieczniejsze od reaktorów.

Źródłem spalacyjnym nazywamy każdą tarczę, której atomy rozszczepiają się pod wpływem bombardowania rozpędzonymi cząstkami.

Niewątpliwą zaletą tej metody jest możliwość przerywania procesu w każdej chwili i natychmiastowe jego zakończenie w przeciwieństwie do reaktorów, gdzie trzeba czekać aż urządzenie samo wygaśnie, a ponadto zostają odpady, które trzeba cały czas kontrolować.

Neutronografia jest dobrze rozwiniętą dziedziną nauki. Polega ona na wykorzystywaniu neutronów termicznych (tylko one mają odpowiednią długość fali) do dyfrakcji. Do przeprowadzania badań i analizowania wyników stosuje się spektrometry TAS i TOF. Neutrony charakteryzują się dużą przenikliwością, a także momentem magnetycznym, dzięki czemu mogą służyć do badań struktur magnetycznych.

7. Postulaty fizyczne mechaniki kwantowej.

Równanie Kleina - Gordona.

Postulaty fizyczne

Każdemu eksperymentowi towarzyszy nieuniknione zakłócenie, np. żeby zlokalizować elektron, musimy go oświetlić, a foton oddziałuje z elektronem i zaburza jego pęd. Takie zaburzenie na poziomie atomowym jest już istotne.

1. Zasada odpowiedniości.

Wszystkie relacje znane z mechaniki klasycznej, które nie zawierają pochodnej, zachodzą również w mechanice kwantowej, po zastąpieniu wielkości fizycznych odpowiednimi operatorami.

Dla układów makroskopowych musi nastąpić automatyczne przejście z mechaniki kwantowej w mechanikę klasyczną; nowa i stara teoria muszą się zgadzać w zakresie, gdzie różnice pomiędzy ich założeniami nie odgrywają istotnej roli.

2. Zasada komplementarności.

Pewne elementy opisów układów mikroskopowych wykluczają się wzajemnie.

Z empirycznego punktu widzenia żaden przyrząd nie pozwala zmierzyć dokładniej niż to wynika z zasady nieoznaczoności, tzn. jest to bariera teoretyczna, a nie względy praktyczne.

3. Zasada superpozycji.

Zakładamy, że równanie falowe, które opisuje pojedynczą cząstkę musi być równaniem liniowym.

Jeżeli mamy jakieś równanie opisujące jeden obiekt i dodamy drugi, to równanie to musi opisywać dwa obiekty. Jest to bardzo ograniczające założenie i są takie dziedziny fizyki, jak optyka nieliniowa, gdzie zasada ta nie gra żadnej roli.

Równanie Kleina - Gordona

Równanie to opisuje propagację fal w pustej przestrzeni.

Niezmiennik:

$$E^2 - p^2 c^2 = m_0^2 c^4$$

Równanie fali płaskiej de Broglie'a:

$$\Psi(\vec{x}, t, \vec{p}) = \exp\left[\frac{i\vec{x}\vec{p}}{\hbar} - i\omega \cdot t\right]$$

$$E = \hbar \cdot \omega$$

$$p = \hbar \cdot k$$

Różniczkujemy funkcję falową dwukrotnie po czasie:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\vec{x}, t, \vec{p}) = -\omega^2 \Psi(\vec{x}, t, \vec{p})$$

Różniczkujemy funkcję falową dwukrotnie względem x :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(\vec{x}, t, \vec{p}) = -\frac{p_1^2}{\hbar^2} \Psi(\vec{x}, t, \vec{p})$$

Wstawiając do niezmiennika, otrzymujemy:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\vec{x}, t, \vec{p}) + \hbar^2 c^2 \nabla^2 \Psi(\vec{x}, t, \vec{p}) = m^2 c^4 \Psi(\vec{x}, t, \vec{p})$$

Powyższe równanie znane jest jako równanie Kleina - Gordona.

Jeżeli rozpatrujemy ogólniejszą (ciągłą) superpozycję fal po całej przestrzeni \mathbb{R}^3 , wówczas

$$\Psi(x, t) = \int d^3 p \cdot A(\vec{p}) \cdot \exp\left[\frac{i x p}{\hbar} - i \omega \cdot t\right],$$

gdzie $A(\vec{p})$ jest funkcją wektora \vec{p} przyjmującą wartości zespolone. Równanie to jest najogólniejszą postacią równania fali de Broglie'a.

Z równania Kleina - Gordona po podzieleniu przez $(-c^2 \hbar^2)$ otrzymujemy:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\vec{x}, t) - \nabla^2 \Psi(\vec{x}, t) = -\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2 \Psi(\vec{x}, t)$$

Jest to liniowe równanie różniczkowe na funkcję falową $\Psi(x, t)$.

8. Mechanika falowa Schrödingera (operatory, postulaty).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

Powyższe równanie, zwane równaniem Schrödingera, spełnia wszystkie cztery założenia o postaci kwantowego równania falowego.

Postulaty równania Schrödingera

Zakładamy, że każda obserwowana własność reprezentowana jest przez operator. Takie własności mierzalne zwane są **obserwablamiami**.

Operatory działają na funkcje, które reprezentują stany układu i są nazywane funkcjami stanu (funkcjami falowymi).

1. Jedynymi możliwymi wynikami obserwacji operatora \hat{A} są odpowiednie wartości własne operatora (najpierw obserwacji trzeba przyporządkować odpowiedni operator, a później wyliczyć jego wartości własne).
2. Wynikiem obserwacji operatora \hat{A} wykonanej na układzie w stanie własnym $\varphi_n(x)$ jest na pewno wartość własna a_n .
3. Wartość średnia obserwacji \hat{A} powtarzanych na zbiorze układów, z których każdy znajduje się w dowolnym stanie $\varphi(x)$ wyraża się wzorem

$$\bar{a} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \hat{A} \varphi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \cdot \varphi(x) dx}$$

Dirac wymyślił swoją własną notację :

$$\bar{a} = \frac{\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \text{ zapis operatorowy}$$

4. Przedstawienie Schrödingera

$$\hat{x} \rightarrow x \quad \hat{r} = [\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}] \rightarrow [x, y, z] = r$$

$$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\text{zatem } \hat{p} = -i\hbar \cdot \nabla \quad \hat{p}\hat{p} = \hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$$

7. $\hat{E} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

$$E = E_K + E_P = \frac{p^2}{2m} + V(x) \Rightarrow \text{1D: } \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

$$\text{3D: } \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x, y, z)$$

- 9.

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x, t) + V(x, t) \varphi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t) \right] \Rightarrow \\ & \Rightarrow \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r, t) \right] \varphi(r, t) = \hat{E} \varphi(r, t) \end{aligned}$$

11. W 3D operatorowo :
 12. **równanie Schrödingera** (wynika z dwóch poprzednich).

$$\text{Definiuje się następujący operator : } \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(r,t)$$

13. zwany " hamiltonianem" , wtedy równanie Schrödingera da się nawet zapamiętać!

$$14. \hat{H}\varphi(\vec{r},t) = \hat{E}\varphi(\vec{r},t)$$

15. Relacja między pędem a energią też w końcu jest widoczna.
 16. Interpretacja Borna: gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie x , w chwili t jest równa kwadratowi wartości bezwzględnej funkcji falowej

$$P(x,t) = |\varphi(x,t)|^2$$

Należy podkreślić, że nie możemy się spodziewać, aby równanie Schrödingera zachowywało swoją ważność w odniesieniu do cząstek poruszających się z relatywistycznymi prędkościami. Zakładaliśmy bowiem, aby było ono zgodne z klasycznym wyrażeniem na energię, które przestaje być słuszne dla dużych prędkości. Równanie to także nie uwzględnia przypadku kreacji i anihilacji par –zakłada stałą liczbę cząstek obdarzonych masą.

Równanie Schrödingera jest zależne od przestrzeni i czasu. Można go uprościć, jeżeli potencjał nie zależy od czasu:

$$V(x,t) = V(x)$$

$$\varphi(x,t) = \varphi_1(x) \cdot \varphi_2(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} \varphi_2(t) + V(x)\varphi_1(x)\varphi_2(t) = i\hbar\varphi_1(x) \frac{\partial \varphi_2(t)}{\partial t}$$

$$i\hbar\varphi_1(x) \frac{d\varphi_2(t)}{dt} = E\varphi_1(x)\varphi_2(t)$$

$$i\hbar \frac{d\varphi_2(t)}{dt} = E\varphi_2(t) \Leftrightarrow \hat{E}\varphi_2 = E\varphi_2 \text{ Rozwiązując równanie własne ...}$$

$$\frac{d\varphi_2(t)}{dt} = \frac{E}{i\hbar} \varphi_2(t)$$

$$\frac{d\varphi_2(t)}{\varphi_2(t)} = \frac{E}{i\hbar} dt$$

$$\ln \varphi_2(t) = \frac{E}{i\hbar} t$$

$$\varphi_2(t) = \exp\left[\frac{-iE}{\hbar} t\right] \quad \dots \text{znajdujemy funkcję własną operatora } \hat{E}$$

Równanie Schrödingera niezależne od czasu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_1(x)}{dx^2} + V(x) \varphi_1(x) = E \varphi_1(x)$$

Niezależnie od czasu równanie Schrödingera jest równaniem własnym operatora energii

$$\hat{E} \cdot \varphi(x) = E \varphi(x)$$

gdzie:

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

E i $\varphi(x)$ są to wartości i funkcje własne powyższego równania własnego.

9. Skok potencjału. Bariera potencjału. Zjawisko tunelowania.

Przedyskutujemy teraz rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera dla cząstki, której energię potencjalną można przedstawić w postaci funkcji $V(x)$ mającej różne stałe wartości na kilku kolejnych odcinkach osi x .

By rozwiązanie było fizycznie poprawne, funkcję własną $\Psi(x)$ i ich pochodne $d\Psi(x)/dx$ muszą mieć następujące własności:

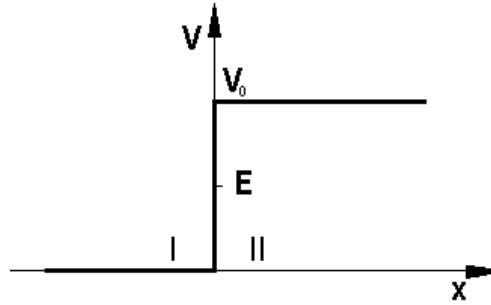
$\Psi(x)$ musi być skończona,

$\Psi(x)$, $d\Psi(x)/dx$ musi być jednoznaczna,

$\Psi(x)$, $d\Psi(x)/dx$ musi być ciągła.

Warunki te zapewniają, że funkcje własne są matematycznie "gładkimi" funkcjami, a więc i mierzalne wielkości fizyczne obliczone na podstawie znajomości tych funkcji własnych będą także zmieniać się w sposób gładki.

Skok potencjału



$$V(x) = \begin{cases} V_0, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

Warunki początkowe: cząsteczka nadlatuje z lewej strony na barierę potencjału od której może się odbić lub wniknąć do obszaru II

1. $E < V_0$

Załóżmy, że cząstka o masie m i całkowitej energii E znajduje się w obszarze $x < 0$ i porusza się w kierunku punktu, w którym $V(x)$ zmienia się skokowo. Według mechaniki klasycznej cząstka będzie się poruszała swobodnie w tym obszarze do chwili, gdy osiągnie punkt $x = 0$, w którym zadziała na nią siła $F(x) = \partial V(x)/\partial x$ działająca w kierunku malejących x . Dalszy ruch cząsteczki zależy, klasycznie biorąc, od związku między E i V_0 , co jest również słuszne w mechanice kwantowej.

W celu kwantowego określenia ruchu naszej cząstki musimy znaleźć funkcję falową, która będzie rozwiązaniem równania Schrödingera dla potencjału schodkowego przy energii całkowitej $E < V_0$. Ponieważ mamy do czynienia z równaniem Schrödingera niezależnym od czasu, problem nasz sprowadza się do rozwiązania go i znalezienia funkcji własnych. Dla takiego potencjału oś x rozpada się na dwa obszary. Równanie Schrödingera w każdym z tych obszarów możemy zapisać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x) \quad x < 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V_0 \Psi(x) = E \Psi(x) \quad x > 0$$

Te dwa równania rozwiązuje się oddzielnie. Wówczas funkcję własną ważną dla całego obszaru x konstruuje się przez połączenie razem w punkcie $x = 0$ tych dwóch rozwiązań w sposób spełniający warunki, które wymagają, aby $\Psi(x)$ i $d\Psi(x)/dx$ były wszędzie skończone i ciągłe.

Rozwiązanie pierwszego to:

$$\Psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Rozwiązanie drugiego:

$$\Psi_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

ale funkcja musi być ograniczona w ∞ , więc $C = 0$.

$$\text{Wiemy, że } \Psi_1(0) = \Psi_2(0) \Rightarrow A + B = D$$

A - określa amplitudę fali padającej
 B - amplituda fali odbitej od bariery
 D - wiązka przepuszczona przez barierę

$$\Psi_1'(0) = \Psi_2'(0) \Rightarrow ik_1(A - B) = -k_2D$$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy :

$$\frac{A}{B} = \frac{k_1 - ik_2}{k_1 + ik_2} \quad \frac{D}{A} = \frac{2k_1}{k_1 + ik_2}$$

Można obliczyć tzw. **współczynnik odbicia**

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} = 1$$

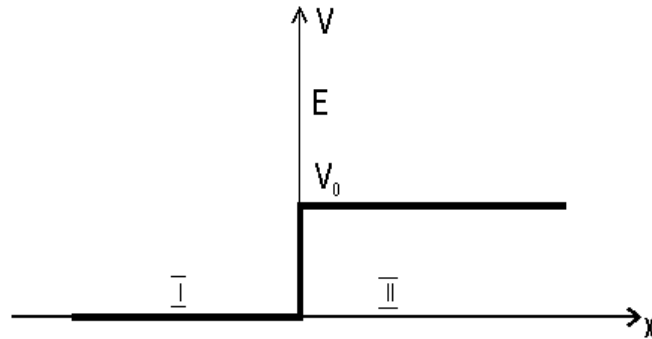
Oznacza to, że fala zostanie odbita całkowicie, ale nie od krawędzi progu, tylko wniknie nieco w głąb.

Oblicza się także tzw. **współczynnik wnikania**

$$\frac{D^*D}{A^*A}$$

którego niezerowa wartość oznacza, że cząsteczka wnika do bariery, a gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki w obszarze zabronionym maleje wykładniczo z x .

2. $E > V_0$



Całe rozumowanie przeprowadzamy podobnie jak poprzednio.

Rozwiązanie:

$$\Psi(x) = \begin{cases} A \cdot e^{ik_1x} + B \cdot e^{-ik_1x} \\ C \cdot e^{ik_2x} + D \cdot e^{-ik_2x} \end{cases} \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$$

Z warunków brzegowych przyjmujemy $D=0$, gdyż w obszarze II fala nie ma od czego się odbić i porusza się tylko w prawo

$$\begin{cases} A + B = C \\ k_1(A - B) = k_2C \end{cases} \Rightarrow B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A \quad C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A$$

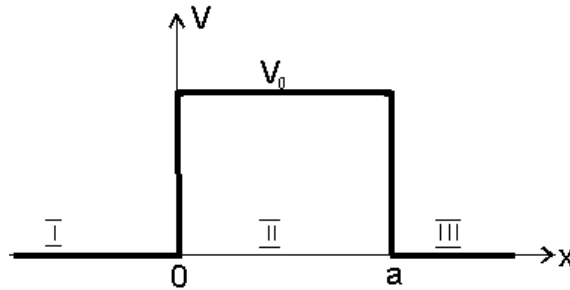
Ponieważ $|B|^2 \neq 0$ kwantowo istnieje nieznikająca wiązka odbita, mimo, iż klasycznie cząsteczka w całości przechodzi do obszaru II.

Jeżeli $E \gg V_0$ to $k_1 \approx k_2$ i $A \approx 0$ oraz $B \approx 1$, co oznacza, że cząsteczka zachowuje się zgodnie z przewidywaniami klasycznymi.

Jeżeli jednak $V_0 < 0$ i $E_0 \ll |V_0|$ (skok potencjału silnie ujemny) to $k_1 \ll k_2$ oraz $A \approx 1$ i $B \approx 0$; następuje całkowite odbicie wiązki padającej (w przeciwieństwie do mechaniki klasycznej, która przewiduje całkowite przejście wiązki do obszaru II). Ten efekt kwantowy obserwuje się w fizyce jądrowej, np. wtedy, gdy padający neutron o niewielkiej energii ulega odbiciu napotykać silny potencjał przyciągający przy zbliżeniu się do powierzchni jądra.

Bariera potencjału

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0 \text{ lub } x > a \end{cases}$$



(cząsteczki nadlatują z lewej strony)

Rozwiązaniem równania Schrödingera ($E < V_0$) są w każdym z obszarów odpowiednie funkcje:

$$\Psi_1(x) = A \cdot e^{ik_1x} + B \cdot e^{-ik_1x} \quad x < 0 \quad k_1 = \frac{-\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\Psi_2(x) = D \cdot e^{-k_2x} + F \cdot e^{k_2x} \quad 0 < x < a \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$\Psi_3(x) = C \cdot e^{ik_1x} \quad x > a$$

Należy zapisać warunki ciągłości na funkcje falową i jej pochodną w punktach $x = 0$ i $x = a$. Otrzymujemy cztery równania na współczynniki B , C , D , F wyrażone od amplitudy fali padającej A .

W przypadku bariery mamy do czynienia z ciekawym zjawiskiem - **tunelowaniem**. Polega ono na tym, że istnieje pewne niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia cząstki po drugiej stronie bariery potencjału, mimo że $E < V_0$. W rzeczywistości zjawisko tunelowania obserwowane jest w dobrze wszystkim znanym zjawisku: dwa skręcone druty przewodzą prąd pomimo, że na ich powierzchni często znajdują się tlenki i zabrudzenia, które są dobrymi izolatorami. Elektronów tunelują przez tę barierę i prąd może płynąć. Zjawisko tunelowania wykorzystano w tzw. diodach tunelowych. Zjawisko tunelowania obserwujemy również w czasie rozpadów promieniotwórczych.

10. Stany związane - nieskończona studnia potencjału.

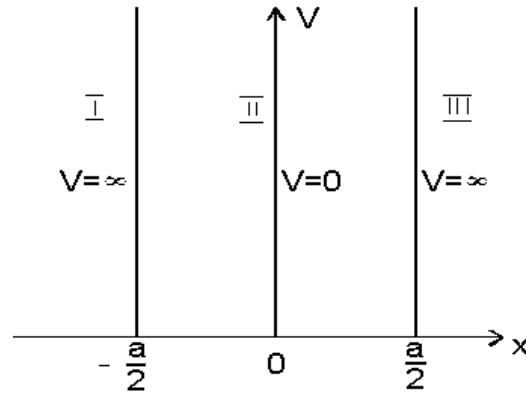
Jeżeli energia cząsteczki nie pozwala jej na opuszczenie określonego obszaru powstają tzw. stany związane.

Stan związany ma skwantowany wektor falowy k , tzn. tylko niektóre wartości wektora falowego są spełnione, ponieważ musi powstać fala, która ma węzły na barierach.

Potencjał nieskończenie głębokiej prostokątnej studni ma tę własność, że wiąże cząstkę o skończonej energii $E \geq 0$. W mechanice klasycznej dozwolona jest dowolna wartość energii, natomiast w mechanice kwantowej dozwolone są tylko pewne dyskretne wartości własne E_n . Dla niezbyt dużych wartości liczby kwantowej n odpowiadające im wartości własne i funkcje własne użyte być mogą jako przybliżenie odpowiadających im wartości własnych i funkcji własnych dla potencjału o dużym, lecz skończonym V_0 .

Nieskończona studnia potencjału.

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < -\frac{a}{2} \text{ lub } x > \frac{a}{2} \\ 0, & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \end{cases}$$



W obszarach I i III cząsteczka nie występuje i funkcja falowa zanika

$$\Psi_1 = \Psi_3 = 0$$

W obszarze II równanie Schrödingera ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = E \varphi(x)$$

Rozwiązanie tego równania zapisujemy w postaci :

$$\Psi_2 = A \sin kx + B \cos kx \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Można też szukać rozwiązań postaci

$$c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$$

jednak w przypadku ruchu ograniczonego wygodniej jest używać funkcji sinus i cosinus. Z ciągłości funkcji falowej dla $x = \pm a/2$ otrzymujemy :

$$\Psi\left(-\frac{a}{2}\right) = \Psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0$$

$$2A \sin \frac{ka}{2} = 0$$

$$2B \cos \frac{ka}{2} = 0$$

(Uwaga: w przypadku nieskończonego skoku potencjału nie uciągamy pochodnej funkcji falowej).

Oba te warunki muszą być spełnione, więc wybieramy taką wartość k , by $\cos \frac{ka}{2} = 0$, jednocześnie

zakładając, że $A = 0$, albo wybieramy takie k , by $\sin \frac{ka}{2} = 0$, $B = 0$.

$$\Psi_n(x) = B_n \cos k_n x \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

$$\Psi_n(x) = A_n \sin k_n x \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 2, 4, 6, \dots$$

Ze związku $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ze wzorów na dozwolone wartości k otrzymujemy:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Dochodzimy więc do wniosku, że dozwolone są tylko pewne wartości energii całkowitej E , czyli że jest ona skwantowana.

Szczególnie interesująca jest pierwsza wartość własna energii dla nieskończenie głębokiej studni prostokątnej, którą nazywa się energią drgań zerowych. Jest to najniższa możliwa energia całkowita, jaką może mieć cząstka ograniczona przez potencjał nieskończenie głębokiej studni. **Energia drgań zerowych nie jest równa zero.** Zjawisko to jest w zasadzie wynikiem zasady nieoznaczoności. Jeśli obszar, w którym przebywa cząstka jest ograniczony przez potencjał, wówczas znamy współrzędną x tej cząstki z niepewnością rzędu $\Delta x \approx a$. Zatem niepewność x -owej składowej pędu tej cząstki musi być przynajmniej równa

$$\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx \frac{\hbar}{2a}.$$

Z zasady nieoznaczoności wynika, że cząstka związana przez ten potencjał nie może mieć całkowitej energii równej zero, bo oznaczałoby to, że niepewność jej pędu też jest równa zero. W szczególnym przypadku wartości własnej E_1 pęd jest równy co do wartości bezwzględnej

$$p_1 = \sqrt{2mE_1} = \frac{\pi\hbar}{a}.$$

Cząstka może poruszać się w dowolnym kierunku; faktyczna więc wartość pędu nie jest określona i jego niepewność jest rzędu $\frac{\hbar}{a}$.

Wnioskujemy więc, że istnienie energii drgań zerowych wynika z konieczności istnienia ruchu zerowego. Stoi to w sprzeczności z zasadami fizyki klasycznej.

W analogiczny sposób można pokazać, że dla studni potencjału spełniającej warunek $V(x)=0$ dla $0 \leq x \leq a$ otrzymywane funkcje falowe są postaci

$$\Psi_n = A \cdot \sin(k_n \cdot x) \quad ; \quad k_n = \frac{n\pi}{a}$$

Stałą A znajdujemy z warunku unormowania prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w pudle, a mianowicie :

$$P = \int_0^a |\Psi|^2 dx = \int_0^a |A|^2 \sin^2(k_n x) dx = 1$$

Ponieważ

$$\int_0^a \sin^2(k_n x) dx = \frac{a}{2}$$

Zatem $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ i unormowana funkcja falowa ma postać

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(k_n x)$$

11. Funkcje własne operatora pędu. Zasada nieoznaczoności.

Z reprezentacji Schrödingera mamy: $\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Równanie własne operatora pędu (w jednym wymiarze):

$$\hat{p} \cdot \varphi(x) = p \cdot \varphi(x)$$

$$-i\hbar \frac{d\varphi(x)}{dx} = p \cdot \varphi(x)$$

$$\frac{d\varphi(x)}{dx} = -\frac{p}{i\hbar} \varphi(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{d\varphi(x)}{\varphi(x)} = -\frac{p}{i\hbar} dx$$

Całkując: $\ln|\varphi(x)| = -\frac{p}{i\hbar} x + C$

$$\varphi(x) = \exp\left(-\frac{px}{i\hbar} + C\right)$$

Ostatecznie funkcja własna operatora pędu:

$$\varphi_p(x) = C_0 \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

ponieważ $p = \frac{\hbar}{\lambda} = \hbar \cdot k \Rightarrow k = \frac{p}{\hbar}$

$\varphi(x) = C_0 e^{ikx}$ - równanie fali płaskiej (bez części czasowej)

Zasada nieoznaczoności

Rozważamy funkcję stanu

$$\varphi(x) = C \exp\left[-\frac{x^2}{2\Delta x^2}\right]$$

Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie x przestrzeni wynosi:

$$P_{\varphi(x)} = |\varphi(x)|^2 \propto \exp\left[-\frac{x^2}{\Delta x^2}\right]$$

Jest to funkcja Gaussa o szerokości połówkowej $\Delta x / \sqrt{2}$.

Rzutowujemy funkcję stanu $\varphi(x) = \exp\left[-\frac{x^2}{2\Delta x^2}\right]$ na funkcję własną operatora pędu :

$$(\varphi_p(x), \varphi(x)) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_p^*(x) \cdot \varphi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} C_1 \exp\left[\frac{-ipx}{\hbar}\right] \cdot C_2 \exp\left[\frac{-x^2}{2\Delta x^2}\right] dx =$$

$$= C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\Delta x} + \frac{ip\Delta x}{\hbar}\right)^2 - \frac{p^2\Delta x^2}{2\hbar^2}\right] dx =$$

$$\frac{x}{\Delta x} + \frac{ip\Delta x}{\hbar} = u, \quad \frac{1}{\Delta x} dx = du$$

$$= C \exp\left[-\frac{p^2\Delta x^2}{2\hbar^2}\right] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}u^2\right] \Delta x du =$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}u^2\right] du = \sqrt{2\pi}$$

$$= C' \exp\left[-\frac{p^2\Delta x^2}{2\hbar^2}\right]$$

$$P_p = |(\varphi_p, \varphi)|^2 = C'' \exp\left[-\frac{p^2\Delta x^2}{\hbar^2}\right] = C'' \exp\left[-\frac{p^2}{\Delta p^2}\right]$$

gdzie: $\Delta p = \frac{\hbar}{\Delta x}$

Rozkłady położenia i pędu są funkcjami Gaussa o parametrach :

$$\sigma_X = \frac{\Delta x}{\sqrt{2}} \quad \sigma_P = \frac{\Delta p}{\sqrt{2}}$$

Ostatecznie:

$$\sigma_X \cdot \sigma_P = \frac{\Delta x \cdot \Delta p}{2} = \frac{1}{2} \cdot \Delta x \cdot \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{\hbar}{2}$$

i równość ta zachodzi tylko w przypadku funkcji Gaussa.

W każdym innym przypadku zachodzi:

$$\sigma_X \cdot \sigma_P \geq \hbar/2$$

Powyższa nierówność jest treścią **zasady nieoznaczoności Heisenberga**.

12. Operator momentu pędu. Wartości własne operatora L_z i L^2 .

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

W reprezentacji Schrodingera z-towa składowa operatora momentu pędu wyraża się wzorem:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

W układzie sferycznym:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Zauważmy, że komutator

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \equiv \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z \neq 0$$

Gdy komutator jest różny od zera, znaczy to, że nie można wyznaczyć równocześnie obydwu wartości reprezentowanych przez operatory. W naszym przypadku nie można jednocześnie wyznaczyć wartości dwóch składowych pędu (obowiązuje dla nich zasada nieoznaczoności).

Natomiast dla kwadratu momentu pędu:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Stąd wniosek, że można wyznaczyć długość operatora momentu pędu i jedną jego składową.

Wartości własne operatora L_z .

Rozwiązujemy równanie własne operatora momentu pędu i szukamy wartości własnych L_z

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ -i\hbar \frac{\partial u}{\partial \varphi} &= L_z u \\ \frac{\partial u}{u} &= -\frac{L_z}{i\hbar} \partial \varphi \\ \ln u &= \frac{iL_z}{\hbar} \varphi \\ u &= \exp\left[\frac{iL_z}{\hbar} \varphi\right]\end{aligned}$$

Przestrzeń fizyczna jest niezmiennicza po obrocie o 2π , a zatem

$$\begin{aligned}u(\varphi + 2\pi) &= u(\varphi) \\ \exp\left[\frac{iL_z}{\hbar} \varphi\right] &= \exp\left[\frac{iL_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)\right] \\ 1 &= \exp\left[\frac{iL_z}{\hbar} 2\pi\right] \\ 1 &= \cos \frac{L_z}{\hbar} 2\pi + i \sin \frac{L_z}{\hbar} 2\pi \\ \frac{L_z}{\hbar} 2\pi &= m2\pi\end{aligned}$$

Zatem, **wartości własne operatora L_z**

$$\boxed{L_z = m\hbar} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Składowa L_z nie może przyjmować dowolnych wartości; wynika to z niezmienniczości względem obrotu o 2π .

Funkcje własne z-towej składowej momentu pędu wyrażają się wzorem:

$$u_m = C e^{im\varphi}$$

Operator L^2

$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ Z izotropowości przestrzeni wartości średnie spełniają relację:

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \langle L_z^2 \rangle$$

$$\langle L^2 \rangle = 3 \langle L_z^2 \rangle$$

$$\langle L^2 \rangle = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (m\hbar)^2 \quad - \text{średnia arytmetyczna kwadratów } L_z$$

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2l+1} 2 \sum_{m=1}^l m^2$$

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2l+1} \cdot 2 \cdot \frac{1}{6} l(l+1)(2l+1)$$

$$\langle L^2 \rangle = 3 \cdot \frac{\hbar^2}{2l+1} \cdot 2 \cdot \frac{1}{6} l(l+1)(2l+1) = l(l+1)\hbar^2$$

$$\langle L^2 \rangle = l(l+1)\hbar^2$$

wartość własna operatora kwadratu momentu pędu

Przejdźmy także na współrzędne sferyczne:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad ; \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad ; \quad z = r \cos \vartheta$$

Można wykazać, że we współrzędnych sferycznych kwadrat momentu pędu wyraża się wzorem:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) = l(l+1) \cdot \hbar^2 Y(\vartheta, \varphi)$$

Ponieważ $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$, więc istnieje wspólna baza funkcji własnych operatora \hat{L}^2 i \hat{L}_z . Dla operatora

\hat{L}_z funkcjami tymi są $e^{im\varphi}$, zatem możemy zapisać:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\vartheta) e^{im\varphi}$$

oraz

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P_l^m(\theta) = -\beta P_l^m(\theta)$$

funkcje $P_l^m(\cos \theta)$ - są to tzw. stowarzyszone wielomiany Legendre'a .

Funkcje $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ noszą nazwę funkcji kulistych (harmonik sferycznych). Poniżej podano kilka pierwszych funkcji kulistych :

$$\begin{array}{lll} Y_{0,0} = \text{const} & Y_{1,1} = \cos(\theta) & Y_{1,\pm 1} = \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2,0} = (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_{2,\pm 1} = \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi} & Y_{2,\pm 2} = \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi} \end{array}$$

13. Równanie Schrödingera dla atomu wodoru; liczby kwantowe. Widma metali alkalicznych.

Równanie Schrödingera dla atomu wodoru

Atom jednoelektronowy jest najprostszym układem związanym występującym w przyrodzie. Rozwiązanie równania Schrödingera dla atomu wodoru umożliwia wyznaczenie energii jego stanów stacjonarnych.

Atom wodoru składa się z protonu o masie M i elektronu o masie m , którego potencjał wynosi

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Równanie Schrödingera dla atomu wodoru ma postać:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

Klasyczne wyrażenie na energię ciała w polu sił centralnych możemy zapisać w postaci:

$$E = \frac{m\dot{r}^2}{2} + \frac{\tilde{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Zgodnie z zasadą odpowiedniości, stosowany operator energii wynosi (w układzie sferycznym):

$$\tilde{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\tilde{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Energia zależy od kątów θ i φ tylko poprzez \tilde{L}^2 , więc stosując podstawienie na funkcje własne :

$$\Psi(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

część radialna równania Schrödingera przyjmuje postać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \cdot R_{nl}(r) = E \cdot R_{nl}(r)$$

Pierwsze trzy funkcje radialne mają postać :

$$R_{10}(r) \propto e^{-r/a_0}$$

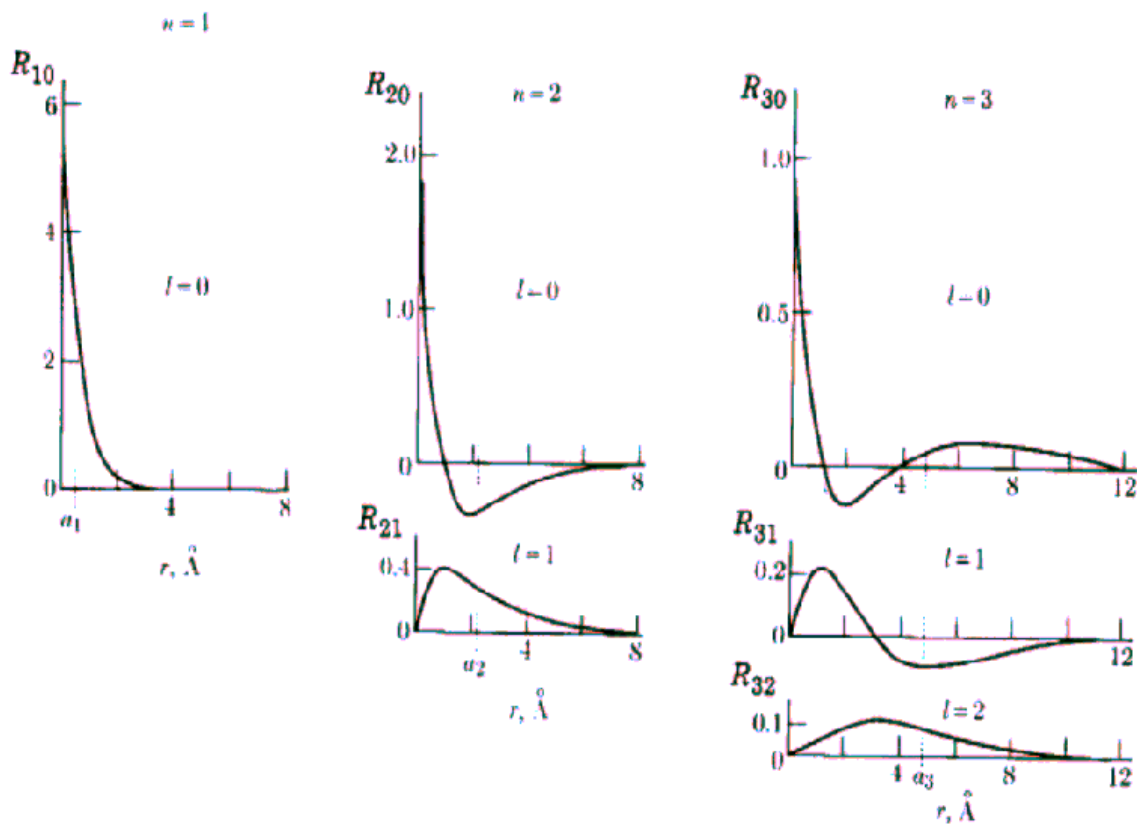
$$R_{20}(r) \propto \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{21}(r) \propto r \cdot e^{-r/2a_0}$$

gdzie a_0 jest promieniem pierwszej orbity Bohra ($a_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$) $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ są to funkcje kuliste zdefiniowane dla operatora kwadratu momentu pędu.

Ostatecznie więc rozwiązania równania Schrödingera atomu wodoru opisane są trzema liczbami kwantowymi n, l, m_l .

Przebieg funkcji radialnej R atomu wodoru dla niektórych n i l pokazano na rysunku:



Rys. Część radialna funkcji falowych dla atomu wodoru ($n = 1, 2, 3$).

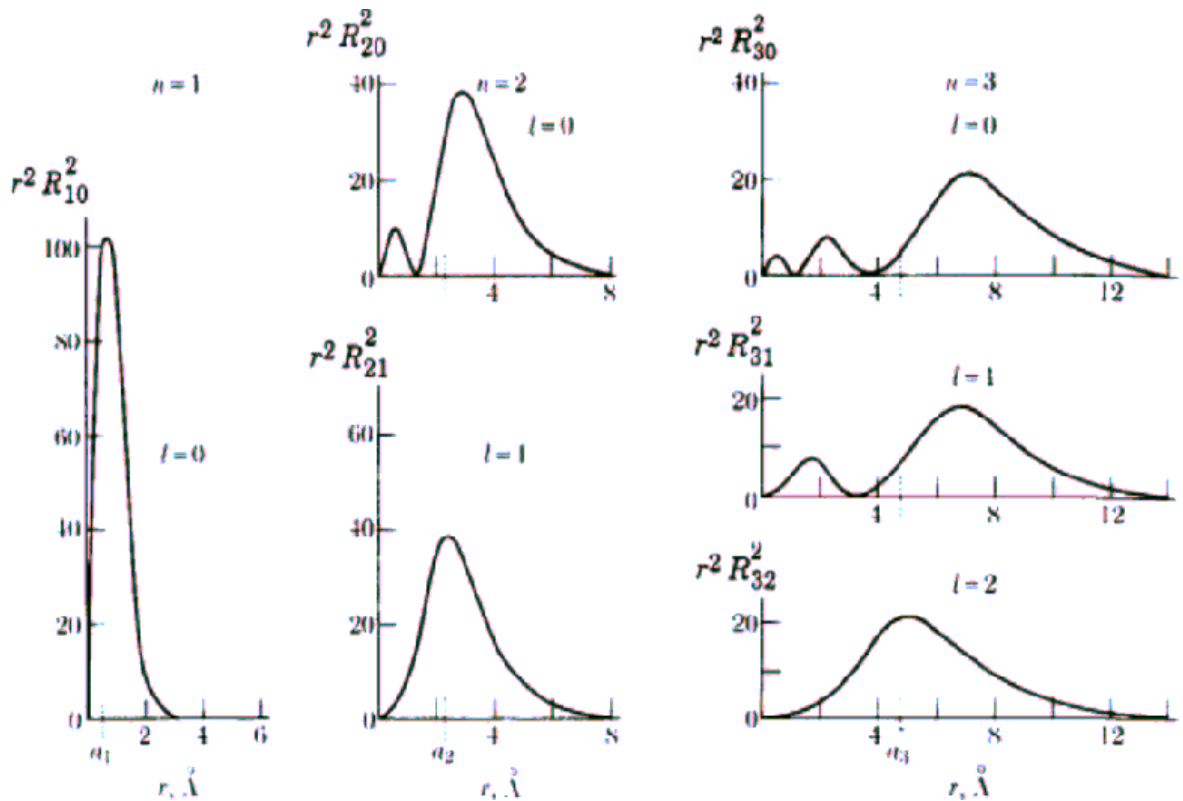
Widać, że dla dużych r wszystkie funkcje wykładniczo zbiegają do zera. Charakteryzują się one ponadto pewną liczbą miejsc zerowych równą $n-l-1$, którym na modelu przestrzennym odpowiadają sferyczne powierzchnie węzłowe.

Funkcja kątów również charakteryzuje się pewną liczbą powierzchni węzłowych, które w tym przypadku przechodzą przez początek układu, a ich liczba jest równa l . Tak więc ostatecznie liczba powierzchni węzłowych funkcji Ψ jest równa $n-l-1+l=n-1$.

Sens fizyczny funkcji falowej Ψ tkwi w tym, że $\Psi\Psi^*$ określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie x . W odniesieniu do atomu wodoru prawdopodobieństwo $d\omega$ znalezienia elektronu w elemencie objętości $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ jest równe:

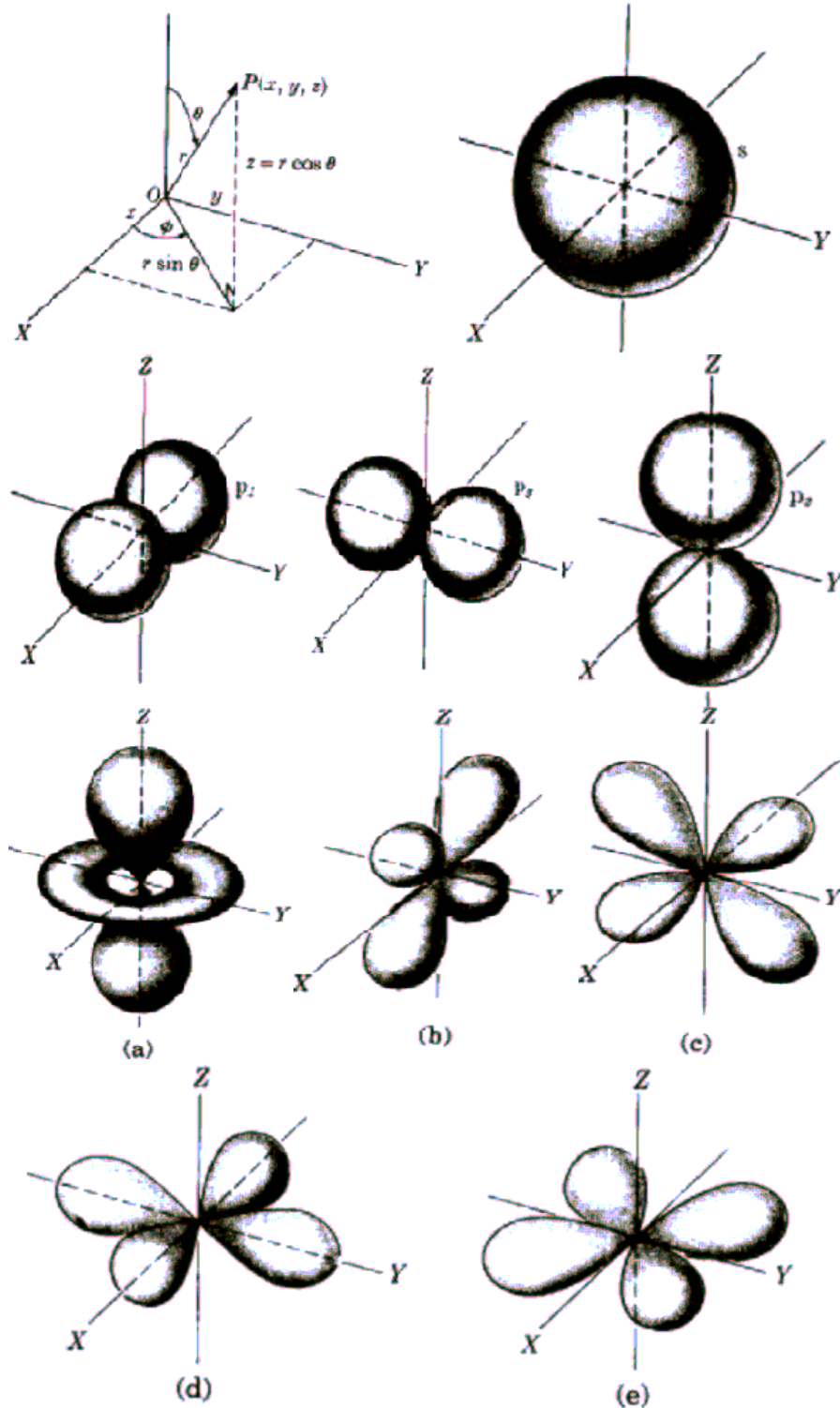
$$d\omega = \Psi\Psi^* d\tau = R R^* r^2 \theta \theta^* \sin \theta \Phi \Phi^* dr d\theta d\varphi$$

Przebieg funkcji $R R^*(r)$ ilustruje zależność gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w odległości r od jądra.



Rys. Część radialna rozkładów gęstości prawdopodobieństwa dla atomu wodoru ($n = 1, 2, 3$)

Z równania Schrödingera wynika, że w kwantowo-mechanicznym obrazie struktury atomu wodoru orbitom bohrowskim odpowiadają maksymalne wartości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu. Natomiast istotna różnica pomiędzy kwantowo-mechanicznym obrazem struktury atomu wodoru a modelem Bohra-Sommerfelda polega na tym, że pierwszy z nich podaje określony rozkład prawdopodobieństwa znalezienia elektronu, które zeruje się jedynie na powierzchniach węzłowych, podczas gdy model Bohra określa ściśle zdefiniowane orbity elektronowe. O tak dokładniej określonych orbitach elektronowych na gruncie mechaniki kwantowej mówić nie możemy. Elektron wyobrażamy sobie w postaci rozmytej chmury, określonej przez gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu, o kształcie zależnym od liczb kwantowych opisujących dany stan atomu.



Rys. Część kątowna funkcji falowych dla stanów s, p i d

Liczby kwantowe

Chociaż wartości własne dla atomu jednoelektronowego zależą tylko od liczby kwantowej n , to jednak funkcje własne zależą od trzech liczb kwantowych n, l, m . **Fakt występowania trzech liczb**

kwantowych jest konsekwencją faktu, że niezależne od czasu równanie Schrödingera zawiera trzy zmienne niezależne; na każdą współrzędną przestrzenną przypada jedna liczba. Ze względu na rolę, jaką liczba n odgrywa w określeniu całkowitej energii atomu, jest ona nazwana **główną liczbą kwantową**. Ponieważ orbitalny moment pędu zależy od l , liczbę tę nazywa się **orbitalną liczbą kwantową**, natomiast energia atomu w zewnętrznym polu magnetycznym zależy od m_l , więc liczbę tę nazwaną **magnetyczną liczbą kwantową**. Przyjmują one wartości:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

Dla danej wartości n istnieje na ogół kilka różnych możliwych wartości l oraz m_l , co pociąga za sobą istnienie kilku funkcji własnych dla tej samej wartości własnej E_n . Zjawisko takie nosi nazwę **degeneracji**, a o funkcjach mówi się, że są zdegenerowane. Ilość zdegenerowanych funkcji własnych, odpowiadających określonej wartości własnej E_n :

1. dla każdej wartości n istnieje n dopuszczalnych wartości l ,
2. dla każdej wartości l istnieje $2l+1$ dopuszczalnych wartości m_l ,
3. dla każdej wartości n istnieje w sumie n^2 zdegenerowanych funkcji własnych, co wynika z faktu, że

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Jeśli atom znajdzie się w zewnętrznym polu magnetycznym, to jego energia całkowita będzie zależać od orientacji przestrzennej, którą określa liczba kwantowa m_l . Zatem, w zewnętrznym polu magnetycznym degeneracja ze względu na m_l znika i atom ma różne poziomy energetyczne dla różnych wartości m_l .

Widma metali alkalicznych.

Atomy metali alkalicznych składają się z rdzenia przypominającego atom obojętnego chemicznie gazu szlachetnego i pojedynczego elektronu w podpowłoce zewnętrznej. Analiza liniowego widma optycznego atomu metalu alkalicznego na podstawie analizy stanów wzbudzonych tego atomu jest dość prosta, ponieważ stany te można w pełni opisać rozpatrując pojedynczy elektron, tzw. **elektron optycznie czynny**, i pomijając zapełnione podpowłoki rdzenia.

Zauważono, że ogólny charakter widma absorpcyjnego par metali alkalicznych przypomina prawidłowości charakteryzujące poszczególne serie wodorowe. Wkrótce także i w emisyjnych widmach tych pierwiastków wyodrębniono podobne serie linii widmowych, chociaż struktura seryjna tych widm nie jest tak od razu widoczna, gdyż serie te częściowo na siebie zachodzą.

Ze względu na pewne specyficzne cechy poszczególnych serii widmowych alkaliów, dla czterech najmocniejszych z nich przyjęły się nazwy: **seria główna ("principal" - "p")**, **seria rozmyta ("diffuse" - "d")**, **seria ostra ("sharp" - "s")**, **seria fundamentalna ("fundamental" - "f")**. Seria główna obejmuje linie spektralne, które w niskich temperaturach są jedynymi liniami występującymi w widmie absorpcyjnym każdego z omawianych pierwiastków, z czego można od razu wnosić, że są one związane ze stanami podstawowymi tych pierwiastków (są to linie rezonansowe); nazwy "ostra" i "rozmyta" nawiązują do zaobserwowanego charakteru linii należących do każdej z tych serii; natomiast "fundamentalna" jest najmniej uzasadniona, a może być nawet myląca, gdyż w rzeczywistości serii tej nie można przypisać jakiegось podstawowego znaczenia.

Badając szczegółowo prawidłowości rozłożenia linii widmowych w czterech wymienionych seriach metali alkalicznych Rydberg wykazał, że liczby falowe tych linii podlegają tej samej zasadzie kombinacji, co w wodorze:

$$\sigma = T_1 - T_2$$

gdzie termy wyrażają się wzorem:

$$T_n = -\frac{E_n}{\hbar} = \frac{R'}{(n \mp \alpha)^2}$$

$$R' = R \cdot 2\pi c = 2.07 \cdot 10^{16} \frac{1}{s}$$

R - stała Rydberga!

n jest główną liczbą kwantową, a parametr α jest tzw. **defektem kwantowym**. Dla sodu α wynosi

$$(s) 1.35 \quad (p) 0.87 \quad (d) 0.01 \quad (f) 0.00$$

Dla każdej wartości n odchylenia wartości termów alkaliów od odpowiednich termów wodorowych (a więc i wartości defektu kwantowego) rosną w miarę wzrostu Z , a dla ustalonego pierwiastka maleją w kolejności: $\Delta_S, \Delta_P, \Delta_D, \Delta_F$.

Ponieważ za wzbudzenie czy jonizację atomu odpowiedzialny jest na ogół tylko jeden elektron zewnętrzny, więc pod tym względem istnieje ścisła analogia do sytuacji w atomie wodoru. Jednak zewnętrzny elektron atomu alkalicznego znajduje się nie w prostym kulombowskim polu jądra, ale w polu wywołanym przez jądro o ładunku Z i wewnętrzne zamknięte powłoki elektronowe ($Z-1$), które ekranują pole jądra od elektronu zewnętrznego. Okazuje się, że do takiego układu składającego się z rdzenia i elektronu optycznego daje się zastosować model zbliżony do modelu atomu wodoru.

Ze znalezionych doświadczalnie wzorów wynika, że termy atomów metali alkalicznych o danej wartości n są rozszczepione, a różnice energii między składowymi każdego termu zależą od wartości defektów kwantowych. Ponieważ jednak rozszczepienia te są tak znaczne, że nie można ich tłumaczyć efektami relatywistycznymi, więc najwidoczniej spowodowane są one oddziaływaniem elektronu optycznego z elektronami wewnętrznymi.

Rozpatrzmy dwa skrajne przypadki (*materiał nadobowiązkowy*)

1. Orbity zanurzające się^(*)

Jeżeli elektron optyczny charakteryzuje się małą wartością k , to część tej orbity przypadnie na obszar zajęty przez elektrony wewnętrzne atomu. Możemy przyjąć, że w tym czasie, gdy elektron przebywa na zewnętrznej części orbity zanurzającej się porusza się będzie pod

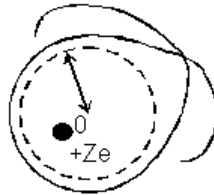
wpływem kulombowskiej siły $-e^2/r^2$, a więc jego orbitą będzie elipsa (tak jak w przypadku wodoru). Z chwilą jednak, gdy elektron znajdzie się wewnątrz rdzenia, działać nań będzie siła znacznie większa. Spowoduje to silniejsze przyciąganie jądro-elektron i zakrzywienie toru elektronu w kierunku ku jądru. W rezultacie orbita elektronu optycznego nie będzie krzywą zamkniętą, ale będzie miała kształt rozety.

Dzięki temu, że przez pewien czas na elektron optyczny działa ładunek większy od $+e$, średnia energia elektronu poruszającego się po orbicie zanurzającej się będzie mniejsza od energii elektronu na orbicie nie zanurzającej się, a zatem poziom energetyczny takiego układu w stosunku do poziomu wodorowego powinien być przesunięty ku dołowi. Wielkość tego przesunięcia będzie tym większa im elektron bardziej zbliży się do jądra, a więc im elipsa jest

bardziej wydłużona; największe odstępstwo od termów wodorowych wystąpi więc wówczas, gdy kwantowa liczba azymutalna elektronu optycznego $k=1$.

Uwzględnienie oddziaływania elektronu optycznego z elektronami wewnętrznymi atomu pozwala wyjaśnić nie tylko rozszczepienie termu o danym n na szereg składowych, ale także wzrost wartości tego rozszczepienia ze wzrostem Z . Im więcej bowiem elektronów zawiera rdzeń atomu, tym większe różnice energii w punkcie przyjądrowym i odjądrowym może osiągnąć elektron poruszający się po takiej orbicie.

2. Orbity niezanurzające się^(*)



Z dokładnego porównania wartości termów alkaliów z wartościami odpowiednich termów wodorowych wynika, że istnieją między nimi pewne niewielkie nawet różnice w tych wypadkach, gdy elektrony poruszają się po orbitach kołowych ($n=k$), lub bardzo do nich zbliżonych. Ponieważ orbity tego typu na pewno znajdują się na zewnątrz rdzenia, więc efektu tego nie da się wytłumaczyć przenikaniem elektronu optycznego w głąb atomu.

Istnieje jednak jeszcze inny typ oddziaływania elektronu optycznego z rdzeniem, którego dotąd nie uwzględnialiśmy. Otóż nawet w przypadku, gdy elektron znajduje się na zewnątrz rdzenia, pole elektrostatyczne działające nań nie jest czysto kulombowskie, gdyż sam ten elektron powoduje polaryzację rdzenia. Dzieje się to w ten sposób, że zewnętrzny elektron odpycha od siebie ujemnie naładowaną chmurę elektronów wewnętrznych atomu, a równocześnie przyciąga dodatnio naładowane jądro, na skutek czego jądro i środek ciężkości elektronów wewnętrznych przesuwają się względem siebie. W tej sytuacji pole pochodzące od rdzenia nie można więc uważać za pole wywołane jedynie ładunkiem punktowym, gdyż w rdzeniu powstaje indukowany dipol elektryczny. Pole tego dipola ma symetrię osiową, która zniekształca sferyczną symetrię pola wywołanego rdzeniem nieodkształconym. Przy obliczaniu więc energii oddziaływania elektronu optycznego z polem rdzenia można traktować to pole jako rezultat nałożenia się dwu pól. Rozwiązanie mechanicznego problemu ruchu elektronu w takim polu przy założeniu, że pole osiowe jest znacznie słabsze od kulombowskiego, wykazuje, że podobnie jak w przypadku omawianych poprzednio orbit zanurzających się torem elektronu optycznego jest elipsa wykonująca ruch precesyjny w swojej płaszczyźnie. Prędkość kątowna tej precesji jest tym większa, im większa jest wartość azymutalnej liczby kwantowej k .

Aby znaleźć widmo energetyczne stacjonarnych stanów atomów metali alkalicznych można posłużyć się równaniem Schrödingera, w którym energia potencjalna dana będzie wzorem:

$$V(r) = -\frac{ke^2}{r} - C\frac{e^2}{r^2}$$

gdzie **C** jest stałą posiadającą wymiar długości i charakteryzującą wielkość dipolowego momentu rdzenia.

Zamiast l wstawiamy l' : $l' = l - C \frac{me^2}{\hbar^2(l + \frac{1}{2})}$

Dzięki takiemu podstawieniu możemy skorzystać z rozwiązania części radialnej równania wodorowego, w którym zamiast l należy wstawić l' . Otrzymamy więc:

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 (n_r + l' + 1)^2} = \frac{Rhc}{n^{*2}}$$

Ze wzoru definiującego liczbę l' widać, że jest ona na ogół liczbą ułamkową. Powoduje to, że w wyrażeniu na energię stacjonarnego stanu atomu o jednym elektronie walencyjnym zamiast całkowitej liczby kwantowej: $n = n_r + l + 1$, występuje liczba niecałkowita:

$$n^* = n_r + l' + 1,$$

która nazywana jest **efektywną liczbą kwantową**. Można tę liczbę wyrazić za pomocą głównej liczby kwantowej n , mianowicie:

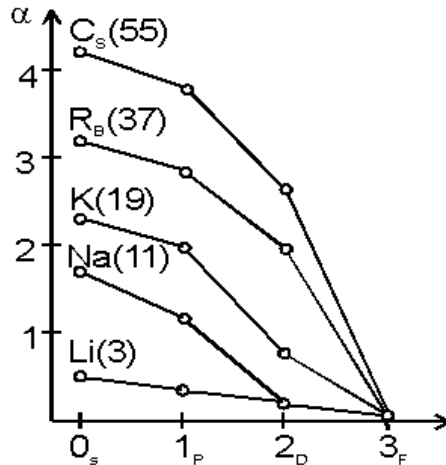
$$n^* = n - C \frac{me^2}{\hbar^2(l + \frac{1}{2})}$$

Porównując wzór na energię z empirycznym wyrażeniem dla termu widzimy, że $n^* = n - \alpha$. Mamy więc ostatecznie:

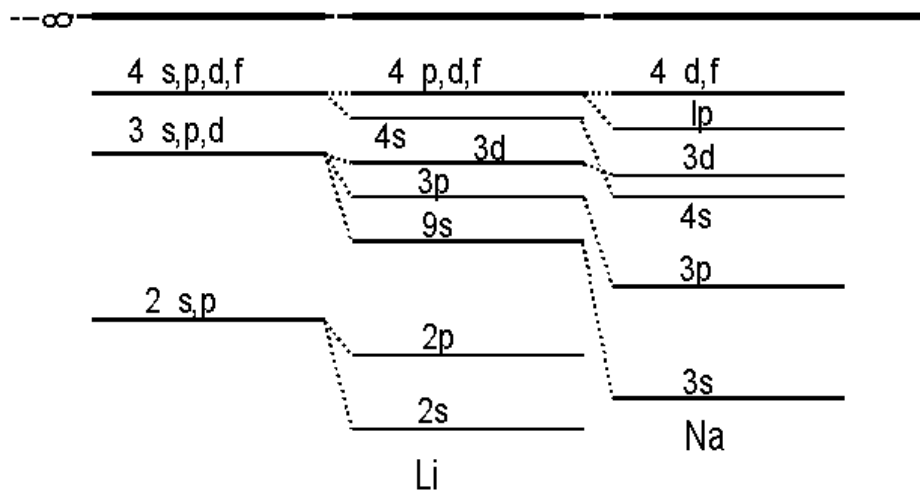
$$E = -\frac{Rhc}{n^{*2}} = -\frac{Rhc}{(n - \alpha)^2}$$

$$\alpha = C \frac{me^2}{\hbar^2(l + \frac{1}{2})}$$

Ponieważ α zależy od l , więc poziomy energetyczne atomów metali alkalicznych o tej samej głównej liczbie kwantowej n , ale różnych wartościach l są - zgodnie z doświadczeniem - rozszczepione. Każdej wartości liczby n odpowiada tyle różnych stanów kwantowych (tyle różnych termów) ile różnych wartości przyjmuje liczba kwantowa l , przy czym energia każdego z tych stanów jest tym mniejsza (termy leżą tym niżej), im mniejsza jest wartość liczby l elektronu optycznego. W powyższych wzorach zawarta jest także zależność α od $E_{n,l}$ od liczby atomowej Z danego atomu. Mianowicie ze wzrostem Z rośnie wartość stałej C odpowiedzialnej za moment dipolowy rdzenia, wobec czego defekt kwantowy rośnie, a energia danego termu - maleje (term przesuwa się ku dołowi).



Dla porównania stosunków energetycznych między termami wodorowymi i termami atomów metali alkalicznych, na rysunku zostały zestawione diagramy poziomów energetycznych H, Li i Na otrzymane na podstawie danych doświadczalnych, przy czym poziomy odpowiadające stanom podstawowym jonów H^+ , Li^+ i Na^+ narysowane zostały na tej samej wysokości.



Przechodząc od H do Li i Na widzimy, że rozszczepienie poziomów energetycznych odpowiadających tym samym wartościom n i różnym l stopniowo wzrasta, a równocześnie całość przesuwa się ku dołowi (całkowita energia maleje).

Termy atomów metali alkalicznych można także zapisać w nieco innej postaci niż to

$$T = \frac{R}{(n - \alpha)^2}$$

przedstawia wzór $T = \frac{R}{(n - \alpha)^2}$, który otrzymuje się w ten sposób, że do głównej liczby kwantowej zwykłego termu wodorowego wprowadza się pewną poprawkę. Mianowicie biorąc pod uwagę, że optyczny elektron atomu metali alkalicznych porusza się w polu jądra o ładunku $+Ze$ zaburzonym pozostałymi elektronami, można poprawki odpowiedzialne za różnice między termami atomów alkaliów a wodorowymi odnieść do ładunku jądra wprowadzając do termu wodorowego tzw. **efektywny ładunek jądra** określony wzorem:

$$Z^*e = (Z - \delta)e$$

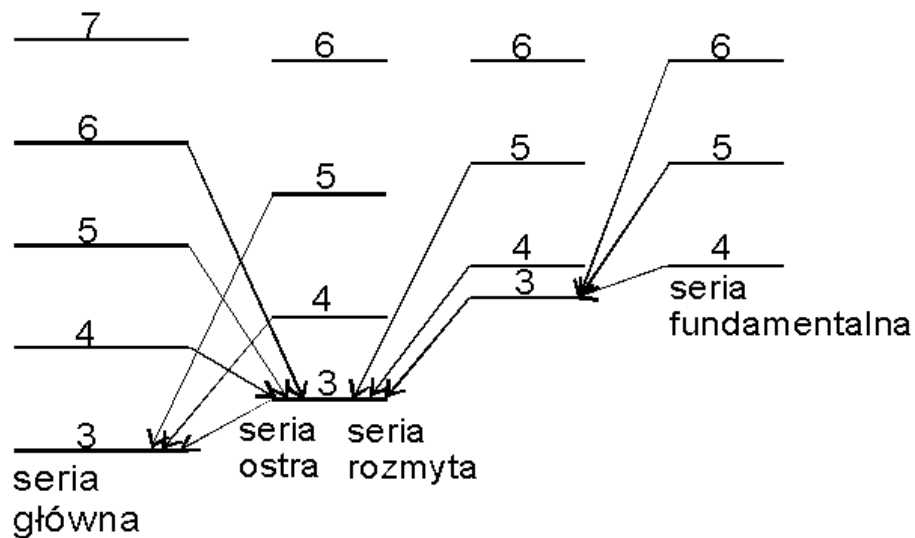
We wzorze tym Z jest liczbą atomową danego pierwiastka, a δ nosi nazwę **stałej ekranowania**, gdyż wskazuje ona w jakim stopniu działanie ładunku jądra na elektron optyczny zostaje skompensowane przez pozostałe elektrony.

A zatem na termy alkaliów otrzymujemy wzór:

$$T_n = \frac{R(Z - \delta)^2}{n^2} = \frac{RZ^{*2}}{n^2}$$

gdzie n jest główną liczbą kwantową. Tak wprowadzona poprawka do termów wodorowych ma bardziej określony sens fizyczny, gdyż efektywny ładunek jądra Z^* oznacza po prostu ładunek faktycznie działający na elektron optyczny.

Widmo dla sodu

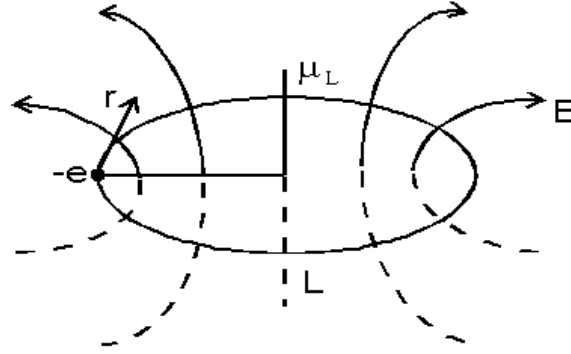


14. Orbitalny magnetyczny moment dipolowy. Precesja Larmora.

Przeprowadzona analiza teoretyczna jest kombinacją klasycznej teorii elektromagnetyzmu, fizyki częściowo klasycznej, takiej jak teoria Bohra, i mechaniki kwantowej.

Rozważmy elektron o masie m i ładunku $-e$, poruszający się z prędkością v po kołowej orbicie Bohra o promieniu r . Krażenie ładunku w takim obwodzie kołowym jest równoważne prądowi o natężeniu

$i = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r}$, gdzie T jest okresem orbitalnego ruchu elektronu o ładunku e . Taki kołowy obwód z prądem wytwarza pole magnetyczne, w dużych odległościach od obwodu takie samo jak pole, które wytwarzałby dipol.



Dla prądu i w obwodzie o powierzchni A wartość orbitalnego magnetycznego momentu dipolowego μ_L takiego równoważnego dipola wynosi $\mu_L = i \cdot A$. Wielkość μ_L jest dla takiego dipola równa iloczynowi "mas magnetycznych" przez dzielącą je odległość. Ponieważ elektron ma ładunek ujemny, więc jego magnetyczny moment dipolowy $\vec{\mu}_L$ jest antyrównoległy do jego orbitalnego momentu pędu \vec{L} , którego wartość dana jest wzorem $L = mvr$.

$$i = \frac{ev}{2\pi r} \quad \mu_L = i \cdot A \quad \Rightarrow \quad \mu_L = \frac{ev}{2\pi r} \cdot A = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{evr}{2} \quad \frac{\mu_L}{L} = \frac{e}{2m}$$

Jak widać, stosunek wartości μ_L orbitalnego magnetycznego momentu dipolowego do wartości L orbitalnego momentu pędu dla elektronu jest kombinacją stałych uniwersalnych

$$\frac{\mu_L}{L} = \frac{g_L \mu_b}{\hbar} \quad , \text{ gdzie } g_L = 1 \text{ oraz } \mu_b = \frac{e\hbar}{2m} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$$

Wielkość μ_b stanowi naturalną jednostkę atomowego magnetycznego momentu dipolowego - magneton Bohra. Wielkość g_L nazywana jest orbitalnym czynnikiem g .

$$\vec{\mu}_L = -\frac{g_L \mu_b}{\hbar} \cdot \vec{L}$$

Stosunek μ_L do L nie zależy ani od rozmiarów orbity, ani od częstości orbitalnej.

$$\mu_L = g_L \mu_b \sqrt{l(l+1)} \quad \mu_{Lz} = -g_L \mu_b m_l$$

Na dipol będzie działać moment siły $\vec{M} = \vec{\mu}_L \times \vec{B}$. Z momentem tym związana jest energia potencjalna orientacji $\Delta E = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B}$. Gdy układ złożony z magnetycznego momentu dipolowego $\vec{\mu}_L$ w polu magnetycznym \vec{B} nie ma możliwości rozproszenia energii, wówczas jego energia orientacji musi pozostać stała. W takiej sytuacji $\vec{\mu}_L$ nie może ustawić się wzdłuż pola \vec{B} . Zamiast tego moment ten będzie wykonywać precesję wokół \vec{B} w taki sposób, że kąt między tymi dwoma wektorami pozostaje stały i stałe pozostają też długości obu wektorów. Ruch precesyjny jest konsekwencją faktu, że moment siły działającej na dipol jest zawsze prostopadły do jego momentu pędu.

Przy transformacji do układu obracającego się (S') pochodna po czasie wyraża się równaniem operatorowym

$$\frac{d}{dt} = \frac{d'}{dt} + \vec{\omega} \times$$

Dla momentu pędu możemy zatem zapisać :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d'\vec{L}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{L}$$

Jeżeli układ S jest układem własnym wektora \vec{L} (układ obraca się z częstością precesji wektor momentu pędu), to:

$$\frac{d'\vec{L}}{dt} = 0$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\omega}_p \times \vec{L}$$

Z kolei

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} = \vec{\mu}_L \times \vec{B} = -\frac{g_L \mu_b}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B} = \frac{g_L \mu_b}{\hbar} \vec{B} \times \vec{L}$$

Zatem:

$$\vec{\omega}_p = \frac{g_L \mu_b}{\hbar} \vec{B}$$

Zjawisko to znane jest jako **precesja Larmora**, a ω_p nazywana jest częstością larmorowską.

W niejednorodnym polu magnetycznym oprócz precesji następuje także przesunięcie momentu magnetycznego.

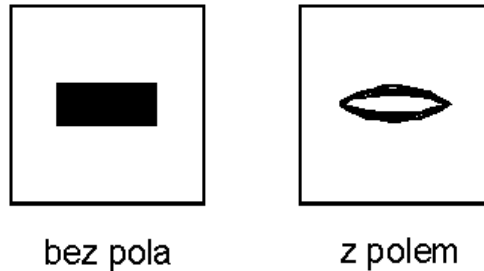
Doświadczenie Sterna - Gerlacha.

W 1922 r. Stern i Gerlach zmierzili możliwe wartości magnetycznego momentu dipolowego dla atomów srebra, przepuszczając wiązkę takich atomów przez niejednorodne pole magnetyczne.

Magnes wytwarza niejednorodne pole magnetyczne rosnące w kierunku osi z, która jest również kierunkiem samego pola magnetycznego w obszarze wiązki. Ponieważ na każdy atom w wiązce działa siła proporcjonalna do gradientu pola oraz wartości dipolowego momentu magnetycznego (μ_z), więc w trakcie przejścia przez pole magnetyczne doznaje on odchylenia o wielkość proporcjonalną do wartości tego momentu. Wiązka rozszczepia się zatem na szereg wiązek odpowiadających różnym wartościom μ_z . Główną trudnością doświadczenia było otrzymanie pola niejednorodnego na obszarze rzędu wymiarów atomu.

Wartości μ_z muszą być skwantowane, np. dla orbitalnego momentu magnetycznego $\mu_z = -g_L \mu_B m_l$, gdzie $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. W myśl przewidywań klasycznych wiązka powinna rozciągnąć się w ciągłą wstęgę, odpowiednio do ciągłego rozkładu wartości μ_z atomów. Natomiast mechanika kwantowa przewiduje rozszczepienie wiązki na kilka odrębnych wiązek. Wiązka atomów srebra rozszczepia się na dwie odrębne wiązki, z których jedna jest odchylna w dodatnim kierunku osi z, a druga - w kierunku ujemnym, co nie zależy od wyboru kierunku z. Doświadczenia wykazały, że orientacja przestrzenna atomów jest skwantowana. Zjawisko to nosi nazwę kwantyzacji przestrzennej.

rys.



Phipps i Taylor (1927 r) zastosowali metodę Sterna-Gerlacha do wiązki atomów wodoru. Dla atomów wodoru w stanie podstawowym $l=0$ więc $m_l = 0$ oraz $\mu_l = 0$. W eksperymencie wiązka ulegała rozszczepieniu na dwie symetryczne składowe. Do wyjaśnienia tego zjawiska potrzebny jest wewnętrzny moment pędu s , zwany **spinem elektronu**. Pojęcie spinu wprowadzili Goudsmit i Uhlenbeck (1925 r) na podstawie analizy widm optycznych atomów wodoru i metali alkalicznych.

Zakładamy, że elektron ma wewnętrzny magnetyczny moment dipolowy (μ_s), wynikający z istnienia spinu (s). Wartości kwadratu długości spinu oraz składowa s_z spinowego momentu pędu są związane z dwiema liczbami kwantowymi s oraz m_s za pomocą reguł kwantyzacji, identycznych z regułami dla

orbitalnego momentu pędu: $|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ oraz $s_z = m_s \hbar$. Związek między spinowym magnetycznym momentem dipolowym i spinowym momentem pędu ma taką samą postać, jak w przypadku orbitalnym. Zatem

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{s}, \quad \mu_{sz} = -g_s \mu_B m_s$$

Wielkość g_s nosi nazwę spinowego czynnika g .

Wiązka atomów wodoru rozszczepia się na dwie symetrycznie odchylone składowe. Wynika z tego, że μ_s może przyjmować tylko dwie wartości, równe co do wielkości, ale przeciwnego znaku:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

W granicach dokładności pomiarów znaleziono, że $g_s m_s = \pm 1$. Ponieważ wiemy, że $m_s = \pm \frac{1}{2}$, więc $g_s \approx 2$. Dokładne pomiary dają wartość $g_s = 2,00232$. W prawie wszystkich sytuacjach wystarczy po prostu przyjąć, że spinowy czynnik g_s dla elektronu jest dwa razy większy od jego orbitalnego czynnika g_l , tzn., że stosunek spinowego magnetycznego momentu dipolowego do spinowego momentu pędu jest dwukrotnie większy od stosunku orbitalnego magnetycznego momentu dipolowego do orbitalnego momentu pędu. Niemniej jednak wektory $\vec{\mu}_s$ oraz \vec{s} są antyrównoległe, tak

jak wektory $\vec{\mu}_i$ oraz \vec{L} , ponieważ względna orientacja każdej pary wektorów jest jedynie wynikiem ujemnego znaku ładunku elektronu.

Rozszczepienie poziomów energetycznych można zatem tłumaczyć różną energią potencjalną orientacji magnetycznego momentu dipolowego w polu magnetycznym, istniejącym wewnątrz atomu. Pole to wytwarzają naładowane cząstki poruszające się w atomie. Energia orientacji mogłaby być albo dodatnia, albo ujemna, w zależności od znaku m_s , tzn. zależnie od tego, czy spin jest skierowany "w górę", czy "w dół" względem kierunku wewnętrznego pola magnetycznego atomu.

15. Oddziaływanie spin-orbita; sprzężenie L-S, j-j

Funkcja falowa opisująca stan poszczególnych elektronów atomu wieloelektronowego jest scharakteryzowana czterema liczbami kwantowymi: n, l, m_l, m_s . Dodanie poszczególnych wektorów momentu pędu umożliwia opisanie danego stanu atomu przez odpowiednie wartości wypadkowego krętu (momentu pędu) i jego składowej.

Wystarczy umieć znaleźć wartość wypadkowego krętu i jego rzutu dla dwóch składowych, gdyż proces ten można będzie powtarzać dowolną ilość razy. Bezwzględne wartości obu wektorów krętu

orbitalnego wynoszą: $|\vec{l}_1| = \sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar$, $|\vec{l}_2| = \sqrt{l_2(l_2+1)}\hbar$, a ich składowe $l_{1z} = m_{l1}\hbar$, $l_{2z} = m_{l2}\hbar$.

Istnieje zatem $(2l_1+1)$ dozwolonych składowych wektora \vec{l}_1 i $(2l_2+1)$ dozwolonych składowych wektora \vec{l}_2 , które określają liczbę możliwych stanów ze względu na kręty orbitalne obu elektronów.

Wprowadzimy wypadkową obu wektorów momentu pędu: $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$. Przez L i M_L oznaczając

będziemy liczby kwantowe charakteryzujące wartości własne operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z . Zgodnie z

ogólnymi zasadami mechaniki kwantowej długość wypadkowego wektora momentu pędu $|\vec{L}|$ i jego

rzut L_z muszą spełniać związki: $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$, $L_z = M_L\hbar$, gdzie M_L może przyjmować $2L+1$ wartości: $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$.

Liczba możliwych postaci każdej z funkcji uwarunkowana różnymi kombinacjami charakterystycznych

dla niej liczb kwantowych musi być taka sama. Z zakresów zmienności m_{l1} i m_{l2} wynika, że liczba

możliwych wzajemnych kombinacji (m_{l1}, m_{l2}) wynosi $(2l_1+1)(2l_2+1)$. Tyle samo musi być więc kombinacji (L, M_L). By tak było, liczba L musi przyjmować jedną z wartości:

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|.$$

Reasumując: **jeżeli wartości własne kwadratów orbitalnych momentów pędów dwóch**

elektronów w atomie wynoszą odpowiednio: $l_1(l_1+1)\hbar^2$ i $l_2(l_2+1)\hbar^2$, to wartości własne

kwadratu sumy wektorowej tych krętów są równe $L(L+1)\hbar^2$, przy czym dozwolone wartości na L dane są $L=(l_1+l_2), \dots, |l_1-l_2|$.

Ponieważ każdy elektron posiada własny moment pędu (spin), więc w przypadku atomu wieloelektronowego - obok wypadkowego krętu orbitalnego - można mówić także o wypadkowym spinie całej powłoki elektronowej atomu. Wartości wypadkowego spinu można łatwo otrzymać za

pomocą reguły dodawania krętów, którą stosowaliśmy poprzednio. Przez \vec{s}_i oznaczymy wektor spinu pojedynczego elektronu, a przez \vec{S} wektor spinu wypadkowego dla N elektronów, przy czym spin

wypadkowy musi spełniać warunek $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$, gdzie S jest liczbą kwantową spinu

wypadkowego. Dozwolone wartości dla liczby kwantowej $S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \dots, \frac{1}{2}$ lub 0. Gdy N jest liczbą nieparzystą, najmniejszą wartością S jest $\frac{1}{2}$, a gdy parzystą - 0.

Jeżeli atom posiada więcej niż jeden elektron, to dozwolone wartości całkowitego momentu pędu jego powłoki elektronowej można obliczyć wieloma sposobami, z których dwa zostaną omówione poniżej:

1. Stosując ogólną regułę znajdowania liczb kwantowych wypadkowego momentu pędu obliczamy najpierw wszystkie dozwolone wartości liczby kwantowej wypadkowego krętu orbitalnego L całej powłoki i wszystkie dozwolone wartości liczby kwantowej wypadkowego spinu całej powłoki S , a następnie za pomocą otrzymanych liczb L i S obliczamy w ten sam sposób liczbę kwantową J , charakteryzującą całkowity moment pędu \vec{J} tej powłoki. Jest to tzw. **sprzężenie L-S (Russella - Saundersa)**.
2. Najpierw znajdujemy wartości liczby kwantowej j całkowitego krętu każdego z elektronów - jak w przypadku atomu jednoelektronowego - a następnie obliczamy wartości liczby J , która określa całkowity moment pędu powłoki. Jest to tzw. **sprzężenie j-j**.

Dla każdej konfiguracji zarówno liczba składowych, jak i wartość całkowitego momentu pędu otrzymane tymi dwoma sposobami, są takie same. Nie znaczy to jednak, że oba te schematy są sobie równoważne także pod wszystkimi innymi względami. Okazuje się, że o tym, który z tych dwóch sposobów sumowania jest w danym przypadku bardziej uzasadniony, decydują wartości energii różnych typów oddziaływań w atomie.

Oddziaływanie magnetyczne między orbitalnym i spinowym momentem magnetycznym pojedynczego elektronu znajdującego się w polu centralnym daje się przedstawić w postaci wzoru $\gamma(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$. Wynika to z faktu, że spin znajduje się w polu magnetycznym atomu i oddziałuje z nim :

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

$$\text{Z kolei } \vec{\mu}_s \propto \vec{S} \text{ oraz } \vec{\mu}_s \propto \vec{S}^2, \text{ zatem } \Delta E \propto \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Oddziaływanie to nazywa się **oddziaływaniem spin-orbita**. Pełne obliczenia muszą uwzględniać również poprawki relatywistyczne. Równoczesne uwzględnienie w równaniu Schrödingera oddziaływania elektrostatycznego i spin-orbita jest zadaniem skomplikowanym, które znacznie się upraszcza, jeżeli jedno z tych oddziaływań można traktować jako znacznie mniejsze od drugiego. W związku z tym istnieją dwa krańcowe sposoby podejścia do zagadnienia atomu wieloelektronowego: 1) oddziaływanie elektrostatyczne dominuje nad oddziaływaniem spin-orbita - przybliżenie L-S; 2) oddziaływanie spin-orbita jest znacznie większe od niecentralnej części oddziaływania elektrostatycznego - przybliżenie sprzężenia j-j.

Oddziaływanie spin-orbita sprawia, że dobrą liczbą kwadratową staje się całkowity moment pędu \vec{J} . A mianowicie :

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} + \vec{S} \cdot \vec{S} + 2\vec{S}\vec{L}$$

Stąd:

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} + \vec{S} \cdot \vec{S} + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$$

Tak więc w wyniku sprzężenia spin-orbita energia stanu kwantowego zależy dodatkowo od liczby kwantowej J (w polu magnetycznym również od μ_J).

Z badań wynika, że sprzężenie Russella-Saundersa spotyka się przede wszystkim w atomach pierwiastków lekkich należących do pierwszych kolumn układu okresowego w niskich poziomach wzbudzenia, natomiast sprzężenie j-j występuje w widmach optycznych pierwiastków ciężkich grupujących się w dalszych kolumnach tego układu (także w widmach rentgenowskich), w szczególności w gazach szlachetnych w wyższych stanach wzbudzonych.

16. Efekt Zeemana. Efekt Starka.

Efekt Zeemana

Doświadczenie wykazuje, że jeżeli źródło światła umieścimy w polu magnetycznym, to każda linia spektralna zostaje rozszczepiona na pewną liczbę składowych, przy czym rozszczepienie to jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalne do natężenia pola. Zjawisko to było po raz pierwszy zaobserwowane jeszcze w 1896 przez Zeemana (nagroda Nobla w 1902 r).

Rozszczepienie linii spektralnych na składowe zeemanowskie świadczy o tym, że poziomy energetyczne atomu znajdującego się w polu magnetycznym ulegają rozszczepieniu. Pierwsza teoria wpływu pola magnetycznego na zachowanie się elektronów w atomie była podana przez Lorentza, który korzystał jeszcze z modelu atomu podanego przez Thomsona; w starej teorii kwantów efekt Zeemana objaśniany był na podstawie modelu atomu Bohra i teorii Larmora, dotyczącej kwantowania przestrzennego. Jednak późniejsze, bardziej dokładne pomiary wykazały, że teorie te dają poprawne wyniki tylko w bardzo szczególnym przypadku tzw. **normalnego efektu Zeemana** ($S=0$). Zupełnie ogólna teoria efektu Zeemana wymaga uwzględnienia spinu elektronu i otrzymana została dopiero na podstawie mechaniki kwantowej. W przypadkach ogólnych, zwanych **anomalnymi zjawiskami Zeemana**, bez mechaniki kwantowej i pojęcia spinu obserwowanego rozszczepienia nie można wyjaśnić nawet jakościowo.

Atom we wszystkich stanach (poza stanem 1S_0) będzie miał całkowity moment dipolowy $\vec{\mu}_J$, spowodowany magnetycznymi momentami dipolowymi - orbitalnym $\vec{\mu}_L$ i spinowym $\vec{\mu}_S$ jego optycznie czynnych elektronów. W zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} moment ten będzie miał potencjalną energię orientacji:

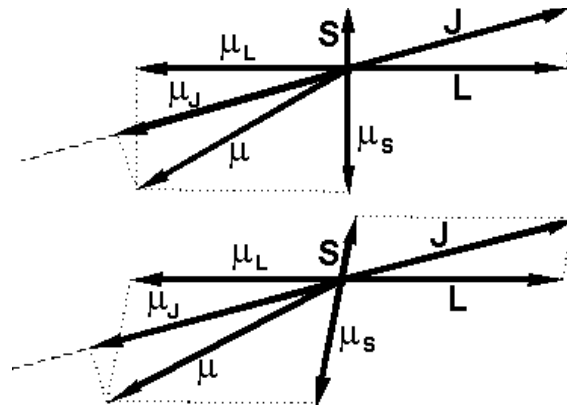
$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Każdy z poziomów energetycznych atomu rozszepi się na kilka odrębnych składowych odpowiadających różnym wartościom ΔE , związanym z różnymi skwantowanymi orientacjami $\vec{\mu}$ względem kierunku \vec{B} (ponieważ atom ma magnetyczny moment dipolowy, więc jego energia zależy od tego, którą z możliwych orientacji przyjmie on w zewnętrznym polu magnetycznym). Przyjmując $g_L=1$ i $g_S=2$, otrzymujemy:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

Widzimy, że całkowity magnetyczny moment dipolowy nie jest antyrównoległy do jego całkowitego momentu pędu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Wynika to stąd, że orbitalne i spinowe czynniki g mają różne wartości, na skutek czego $\vec{\mu}$ zachowuje się w dość skomplikowany sposób, gdyż jego orientacja nie jest prosto związana z orientacją \vec{J} . Jeśli jednak w wyniku sprzężenia spinowych momentów pędu $\vec{S} = 0$, to $\vec{\mu}$ jest antyrównoległy do \vec{J} i własności $\vec{\mu}$, a więc również $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, odpowiedzialnych za rozszczepienie poziomów energetycznych, są prostsze - jest to przypadek **normalnego rozszczepienia Zeemana**. W przypadku ogólnym różna od zera wartość wypadkowego spinu ($\vec{S} \neq 0$) odpowiada za **anomalne rozszczepienie Zeemana**.



Widać, że $\vec{\mu}$ nie jest równoległy do \vec{J} , zatem nastąpi jego precesja wokół kierunku \vec{J} . Rzut wektora całkowitego momentu pędu wynosi:

$$\hat{\mu}_J = \frac{\mu_b}{\hbar} g \hat{J}$$

gdzie g jest tzw. **czynnikiem Landego**.

Wyprowadźmy wzór na czynnik Landego:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_S &= \frac{-\mu_b}{\hbar} 2\vec{S} & \vec{\mu} &= \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L \\ \vec{\mu}_L &= \frac{-\mu_b}{\hbar} \vec{L} & \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} \end{aligned}$$

Interesuje nas rzut $\vec{\mu}$ na kierunek \vec{J} :

$$\mu_J = \vec{\mu} \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \frac{(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{|\vec{J}|} = \frac{-\mu_b}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{|\vec{J}|} = \frac{-\mu_b}{\hbar} \frac{\vec{L}^2 + 3\vec{L}\vec{S} + 2\vec{S}^2}{|\vec{J}|}$$

$$\vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$$

$$\vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) = \frac{\hbar^2}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B \hbar^2}{\hbar |\vec{J}|} \left\{ L(L+1) + \frac{3}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] + 2S(S+1) \right\} =$$

$$-\frac{\mu_B \hbar}{|\vec{J}|^2} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] |\vec{J}| = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} |\vec{J}|$$

Ostatecznie:

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Odległości energetyczne poziomów rozszczepionych są zależne od:

1. typu sprzężenia elektronów w atomie, to znaczy od tego jaką wartość przyjmuje czynnik Landego (sprzężenie L-S, j-j, pośrednie); dla każdego typu sprzężenia występują inne terminy podstawowe,
2. sposobu, w jaki zachodzi sprzężenie z polem, a więc od tego, czy pole jest na tyle słabe, że sprzężenie zachodzi pomiędzy wypadkowym momentem magnetycznym powłoki elektronowej atomu (efekt Zeemana), czy też pole jest silne i wiąże poszczególne momenty magnetyczne (efekt Paschena - Backa).

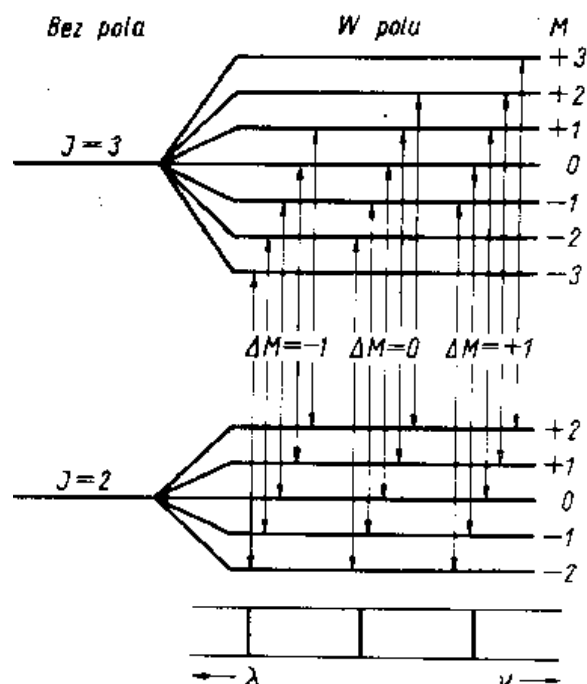
Struktura zeemanowskich linii widmowych jest zależna od układu poziomów oraz od reguł wyboru dla liczb kwantowych M .

Reguły wyboru dla przejść dipolowych :

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 & \Delta m_S &= 0 \\ \Delta L &= \pm 1 & \Delta m_J &= 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ wzbronione } 0 \rightarrow 0 & \Delta m &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Normalny efekt Zeemana ($S=0 \Rightarrow J=L, g=1$)

Normalny efekt Zeemana występuje wtedy, gdy odstęp energetyczny podpoziomów zeemanowskich są jednakowe dla obu poziomów, pomiędzy którymi zachodzi przejście. Odległości te są zależne od indukcji pola magnetycznego oraz od czynnika Landego. Warunkiem na to, by odległości kolejnych podpoziomów zeemanowskich obu poziomów były jednakowe jest to, by czynniki Landego tych poziomów miały tę samą wartość. Jak już wiadomo, czynnik Landego zależy od typu sprzężenia elektronów i dla sprzężenia L-S ma wartość, która jest najczęściej zawarta w granicach od 1 do 2 i jest równa 1 dla wszystkich poziomów singletowych. Wynika stąd, że emitowane w polu magnetycznym promieniowanie związane z przejściami pomiędzy poziomami singletowymi wykazuje normalne zjawisko Zeemana. Pojedynczej linii widmowej emitowanej w warunkach niewystępowania pola magnetycznego odpowiada trójka linii emitowanych w polu magnetycznym.

Rys. Rozszczepienie termów w normalnym efekcie Zeemana ($S=0$).

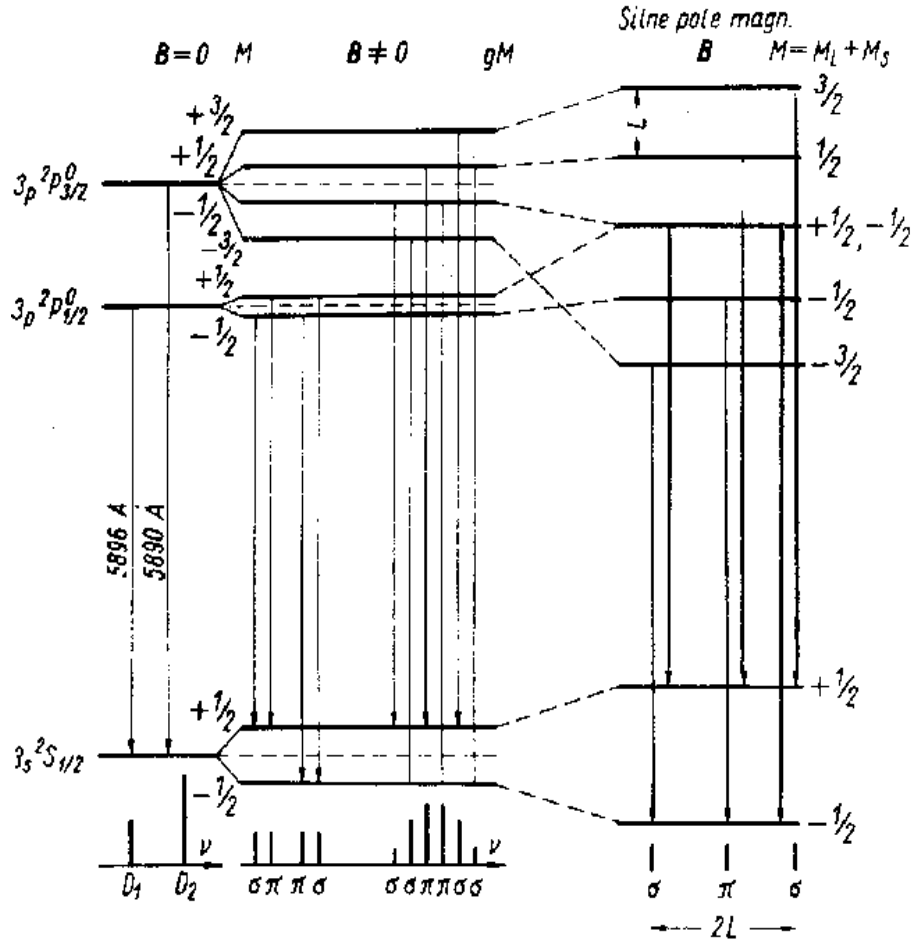
Wskutek jednakowego oddalenia podtermów dolnego i górnego stanu, wszystkie przejścia o tym samym ΔU pokrywają się. Powstają jedynie trzy linie tzw. **normalny tryplet Zeemana**.

W rzeczywistości obserwowane zjawisko jest bardziej skomplikowane. Promieniowanie emitowane przez atomy znajdujące się w polu magnetycznym charakteryzuje określona polaryzacja różna dla poszczególnych składowych zeemanowskich, a ponadto zależna od orientacji kierunku obserwacji względem kierunku natężenia pola magnetycznego.

Anomalny efekt Zeemana

Anomalny efekt Zeemana jest przypadkiem ogólnym, który występuje wtedy, gdy przejścia promieniste zachodzą pomiędzy poziomami charakteryzującymi się różnymi wartościami czynnika Landego. Rozszczepienia poziomów energetycznych w polu magnetycznym komplikuje się. W tym przypadku nie pokrywają się częstości promieniowania emitowanego w wyniku różnych przejść, co zachodzi przy normalnym efekcie Zeemana. Dzięki temu liczba składowych struktury zeemanowskiej linii widmowych przy anomalnym efekcie jest większa od trzech.

Jako przykład przeanalizujemy rozszczepienie termów dla obu linii D sodu (589,0 nm i 589,6 nm). Czynniki Landego wynoszą odpowiednio: dla termu $^2P_{3/2}$, $g=4/3$; dla termu $^2P_{1/2}$, $g=2/3$; dla termu $^2S_{1/2}$, $g=2$. Prowadzi to do różnego rozszczepienia termów (patrz rysunek) i pojawienia się wielu linii widmowych.



Rys. Rozszczepienie termów w anomalnym efekcie Zeemana i w efekcie Paschena-Backa.

Efekt Paschena - Backa.

Zewnętrzne pole magnetyczne \vec{B} , słabe w porównaniu z wewnętrznymi atomowymi polami magnetycznymi, powodującymi sprzężenie \vec{S} i \vec{L} , które w wyniku daje \vec{J} , nie może zaburzyć tego sprzężenia i wywołuje tylko wolną precesję \vec{J} wokół kierunku \vec{B} . Pole zewnętrzne niszczy jednak to sprzężenie, jeśli jest silniejsze niż pole atomowe. W tym przypadku wektory \vec{S} i \vec{L} wykonują niezależne precesje wokół kierunku \vec{B} . Jest to przypadek **zjawiska Paschena - Backa**, które obserwuje się dla pól nieco większych od 1 T. Wówczas całkowity magnetyczny moment dipolowy atomu ze sprzężeniem L-S ciągle jeszcze dany jest wzorem:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_b}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}]$$

ponieważ takie pole zewnętrzne nie niszczy ani sprzężenia indywidualnych orbitalnych momentów pędu, dającego w wyniku wektor \vec{L} , ani sprzężenia indywidualnych spinowych momentów pędu, dającego w wyniku wektor \vec{S} . Ale w tym przypadku $\vec{\mu}_B$ jest równe:

$$\vec{\mu}_B = -\frac{\mu_b}{\hbar} (L_z + 2S_z)$$

gdzie osi z nadaliśmy kierunek \vec{B} . Wówczas mamy

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B B = \frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z)$$

a zatem

$$\Delta E = \mu_B B (m_l + 2m_s)$$

Stwierdzono, że reguły wyboru dla tych dwóch liczb kwantowych są następujące:

$$\Delta m_s = 0 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

Pierwsza reguła wyboru mówi, że całkowity spinowy moment pędu i związany z nim spinowy magnetyczny moment dipolowy nie zmieniają orientacji w przejściu atomowym. Ponieważ takie przejścia związane są z emisją elektrycznego promieniowania dipolowego, podczas gdy magnetyczny moment dipolowy o zmiennej orientacji prowadziłby do magnetycznego promieniowania dipolowego, więc pochodzenie tej reguły wyboru jest oczywiste. Wszystkie linie widmowe w zjawisku Paschena - Backa rozszczepiają się na trzy składowe, tak jak w normalnym zjawisku Zeemana.

Efekt Starka.

Obok rozszczepienia energetycznych poziomów atomowych wywołanego polem magnetycznym, istnieje także możliwość rozszczepienia tych poziomów za pomocą pola elektrycznego. **Zjawisko rozszczepienia linii spektralnych wywołane działaniem pola elektrycznego na atomy wysyłające lub absorbujące kwanty świetlne nazywane jest ogólnie efektem Starka** (odkrycie 1913 r., Nagroda Nobla 1919 r.).

Jeżeli chodzi o atomy swobodne, to okazuje się, że wielkość rozszczepienia poziomów energetycznych pod wpływem pola elektrycznego zależy w dość skomplikowany sposób od liczb kwantowych odpowiednich stanów, a także od odległości tych poziomów od poziomów sąsiednich. W związku z tym, nie można podać tak prostych i jednoznacznych związków między liczbami kwantowymi poszczególnych stanów a obrazem starkowskim odpowiedniej linii spektralnej, jak to zachodzi w przypadku efektu Zeemana i dlatego efekt Starka nie ma praktycznego znaczenia przy analizowaniu widm atomów i konstruowaniu schematów ich poziomów energetycznych. Natomiast badanie efektu Starka dostarcza dodatkowych informacji o prawdopodobieństwach przejść. W polu elektrycznym - podobnie jak w magnetycznym - ma miejsce kwantyzacja przestrzenna wypadkowego wektora krętu i w związku z tym następuje rozszczepienie energetycznych poziomów atomu. Jednak w przeciwieństwie do pola magnetycznego, pole elektryczne nie znosi całkowicie degeneracji kwantowych stanów atomu, gdyż do każdej wartości własnej energii atomu w polu elektrycznym należą dwie funkcje własne o tej samej bezwzględnej wartości M i różnych wartościach względnych tej liczby ($+M$ i $-M$); wyjątek stanowi oczywiście stan $M=0$, który nie jest zdegenerowany.

Reguły polaryzacyjne w efekcie Starka.

Podobnie jak w przypadku pola magnetycznego, stan polaryzacji składowych linii spektralnych w efekcie Starka zależy od wartości ΔM danego przejścia i kierunku obserwacji. Dla oznaczenia poszczególnych składowych przyjęły się takie same symbole jak w efekcie Zeemana, a więc: składowe spolaryzowane równoległe do pola oznacza się jako składowe π , a składowe spolaryzowane prostopadłe - jako składowe σ . W przeciwieństwie do obrazów zeemanowskich, w przypadku efektu Starka średnio większemu przesunięciu ulegają składowe π a nie σ .

W przeciwieństwie do wszystkich typów rozszczepień, które dotąd spotykaliśmy (wynikających zarówno z oddziaływań wewnątrzatomowych takich jak np. oddziaływanie spin-orbita, jak i

wywołanych zewnętrznym polem magnetycznym), Starkowskie rozszczepienie poziomów energetycznych o danej wartości L rośnie ze wzrostem głównej liczby kwantowej n . Wynika to z następujących powodów: ze wzrostem n rośnie średnia odległość elektronu walencyjnego od jądra, zatem oddziaływania kulombowskie tego elektronu z jądrem maleją, a tym samym działanie zewnętrznego pola elektrycznego na elektron walencyjny staje się bardziej efektywne.

Energia oddziaływania pola elektrycznego \vec{E}_{el} z momentem dipolowym atomu (\vec{p}_e) wynosi:

$$\Delta E = -\vec{p}_e \cdot \vec{E}_{el}$$

Zarówno z teorii, jak i z doświadczenia wynika, że mamy do czynienia głównie z dwoma typami efektu Starka.

1. **Efekt liniowy**, czyli efekt pierwszego rzędu, w którym rozszczepienie poziomów na podpoziomy jest symetryczne, a wielkość przesunięcia poszczególnych podpoziomów względem poziomu nierozszczepialnego jest proporcjonalna do natężenia pola E_{el} . W liniowym efekcie Starka atom ma własny niezerowy elektryczny moment dipolowy, który oddziałuje z zewnętrznym polem elektrycznym.
2. **Efekt kwadratowy**, czyli efekt drugiego rzędu, w którym środek ciężkości podpoziomów jest przesunięty ku dołowi (w stronę mniejszych energii) w stosunku do poziomu nierozszczepionego, a przesunięcie poszczególnych podpoziomów jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola E . W efekcie tym obserwuje się przesunięcie środka ciężkości składowych danej linii w stronę dłuższych fal (ku czerwieni) w stosunku do linii nierozszczepionej, obserwowanej pod nieobecność pola.

Jeżeli własny elektryczny moment dipolowy atomu jest równy zero, to zewnętrzne pole polaryzuje atom (indukuje moment dipolowy $\vec{p}_e \propto \vec{E}_{el}$), a następnie oddziałuje z nim: $\Delta E \propto E_{el}^2$

Reasumując można powiedzieć, że jeżeli mamy do czynienia ze stanami zdegenerowanymi (ze względu na l), to w polu elektrycznym będą one wykazywać przede wszystkim liniowy efekt Starka. Natomiast w przypadku stanów niezdegenerowanych poprawka pierwszego rzędu równa jest zero i wobec tego obserwować będziemy kwadratowy efekt Starka.

Okazuje się jednak, że ze wzrostem natężenia pola, sytuacja w obu przypadkach może ulec zmianie:

1. Ponieważ efekt Starka drugiego rzędu jest proporcjonalny do kwadratu natężenia pola, a pierwszego rzędu tylko do pierwszej potęgi tej wielkości, dlatego dla dostatecznie dużych pól może się zdarzyć, że nawet dla stanów zdegenerowanych poprawka kwadratowa będzie większa od poprawki liniowej. Oznacza to, że **w miarę wzrostu natężenia pola będziemy obserwować stopniowe przejście od liniowego efektu Starka do kwadratowego.**
2. Dla stanów niezdegenerowanych poprawka pierwszego rzędu równa jest zero, a za przesunięcie poszczególnych podpoziomów odpowiedzialna jest przede wszystkim poprawka rzędu drugiego. Jednak z chwilą, gdy przesunięcie Starkowskie będzie tak duże, że podpoziomy charakteryzujące się różnymi wartościami l zleją się, wówczas będą spełnione warunki niezerowania się poprawki pierwszego rzędu, jeżeli ponadto warunek ten zostanie spełniony przy polu niezbyt jeszcze silnym (zależy to od stosunków energetycznych panujących w danym atomie), to wartość poprawki pierwszego rzędu może być znacznie większa od poprawki rzędu drugiego. Wynika stąd, że **nawet w tych przypadkach, gdy stany niezaburzone polem elektrycznym są niezdegenerowane, dla dostatecznie silnego pola możemy obserwować liniowy efekt Starka.** Dla jeszcze silniejszych pól efekt liniowy będzie stopniowo przechodził ponownie w efekt kwadratowy, zupełnie tak samo jak to występuje w przypadku stanów, które były zdegenerowane (ze względu na l) pod nieobecność pola.

Z powyższych rozważań wynika, że obraz spektralny zależy od dwu czynników:

1. od rodzaju stanów nie zaburzonych polem elektrycznym, które biorą udział w danych przejściach;
2. od względnego natężenia przyłożonego pola.

Przy natężeniach pola najczęściej stosowanych do badania efektu Starka w atomie wodoru przeważa efekt liniowy, a w pozostałych atomach - efekt kwadratowy.

17. Konfiguracje elektronów w atomie. Reguły Hunda.

Energia stanów stacjonarnych atomu wieloelektronowego zależy od n , l , m_l , m_s . W podstawowym stanie energetycznym wszystkie elektrony przyjmują najniższe możliwe poziomy energetyczne. Struktura poziomów energetycznych, a także widm atomowych, wykazuje wyraźne prawidłowości na tle okresowego układu pierwiastków. Atomy pierwiastków należących do tej samej kolumny układu okresowego charakteryzują się takim samym układem poziomów energetycznych i podobną strukturą widma.

Wyjaśnienie tych faktów na gruncie mechaniki kwantowej wymagało wprowadzenia drugiego, obok hipotezy spinu elektronu, postulatu nie wynikającego z równania Schrödingera. Jest nim zasada wykluczania - tak zwany **zakaz Pauliego** (Nagroda Nobla 1945 r). Orzeka ona, że **w atomie żadne dwa elektrony nie mogą mieć tej samej czwórki liczb kwantowych: n , l , m_l , m_s** . Jest ona wyrazem ogólnej zasady fizycznej tożsamości, a więc nierozróżnialności identycznych cząstek elementarnych. To, że cząstki elementarne tego samego rodzaju, np. elektrony w identycznym stanie kwantowym, są nierozróżnialne oznacza, że zamiana ich miejscami nie może zmienić żadnych cech charakterystycznych atomu, a w szczególności jego energii i prawdopodobieństwa wystąpienia określonego stanu, a tym samym funkcji falowej. Z drugiej strony wiadomo, że układy złożone z cząstek elementarnych o spinie połówkowym opisane są funkcją falową antysymetryczną, to znaczy zmieniającą znak przy zamianie miejscami dwóch cząstek. Wynika stąd, że funkcja falowa takiego atomu, który zawierałby dwa elektrony o tych samych czterech liczbach kwantowych musiałaby przy zamianie elektronów miejscami jednocześnie się nie zmienić i zmienić znak, a to oznacza, że jest ona równa zero, a taki stan nie może wystąpić.

Terminem **powłoka elektronowa** będziemy oznaczać **zbiór wszystkich elektronów odpowiadających tej samej liczbie kwantowej głównej n , a różniących się przynajmniej jedną z pozostałych liczb kwantowych**. Poszczególne powłoki elektronowe oznacza się literami K, L, M, N, O, P, Q. Z zakazu Pauliego wynika, że "pojemność" każdej z nich jest ograniczona - $2n^2$ elektronów. **Powłoki całkowicie wypełnione nazywa się powłokami zamkniętymi**. Powłoki o liczbie kwantowej $n > 1$ są złożone z elektronów w rozmaitych stanach: s, p, d, ...

Strukturę powłoki elektronowej atomu określa się podając tak zwaną konfigurację elektronową, to znaczy główną liczbę kwantową, następnie symbol literowy elektronu: s, p, d itd., informujący o pobocznej liczbie kwantowej oraz prawy wskaźnik górny pisany tak, jak wykładnik potęgowy, oznaczający liczbę elektronów w danym stanie.

W układzie okresowym elektrony generalnie obsadzają stany po kolei, choć można zauważyć, że w kilku przypadkach następuje wcześniejsze rozpoczęcie obsadzania powłoki n -tej przed zamknięciem $(n-1)$ -ej.

Gazy szlachetne – powłoki wypełnione.

- Wodorowce - jeden elektron walencyjny.
- Chlorowce - brak jednego elektronu na ostatniej powłoce.
- Metale przejściowe i rzadkie - cechy magnetyków - niepełne przedostatnie powłoki (do połowy).

- Lantanowce i aktynowce - głęboko ukryte niewypełnione powłoki, ekranowane przez elektrony zewnętrzne.
- Uranowce - cechy magnetyczne, ale niepełne powłoki głęboko ukryte, ekranowane.

Przykłady :

$${}_1H - 1s^1$$

$${}_2He - 1s^2$$

$${}_3Li - 1s^2 2s^1$$

$${}_{10}Ne - 1s^2 2s^2 2p^6$$

$${}_{11}Ne - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$${}_{17}Cl - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

Pierwiastki grup przejściowych :

$$3d: Mn - \dots 3p^6 3d^5 4s^2; Fe - \dots 3p^6 3d^6 4s^2$$

$$4d: Zr - \dots 4d^2 5s^2; Nb - \dots 4d^4 5s^1$$

$$5d: Lu - \dots 5d^1 6s^2 4f: Pr - \dots 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$$

$$5f: U - \dots 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$$

Na powłoce zamkniętej wypadkowe orbitalne i spinowe momenty pędów elektronów są równe zeru; rozkład ładunków jest doskonale symetryczny (np. gazy szlachetne - trudno je zjonizować, nie tworzą związków chemicznych i atomy nie łączą się w cząsteczki).

Elektrony nie wypełnionych powłok wewnętrznych *d* i *f* są odpowiedzialne za własności magnetyczne pierwiastków.

Dla układów wieloelektronowych termy oznaczamy dużymi literami *S*, *P*, *D*, *F*, *G*
np.

$${}^2D_{3/2}$$

oznacza , że:

$$L = 2 \quad (\text{symbol } D)$$

$$J = \frac{3}{2} \quad (\text{wartość u dołu z prawej strony})$$

$$S = \frac{1}{2} \text{ (wartość u góry z lewej strony jest krotnością termu i wynosi (2S+1))}$$

Reguły Hunda

1. **Spośród termów odpowiadających danej konfiguracji elektronowej najmniejszą energię ma term o największej możliwej wartości S oraz o największej wartości L przy takim S .**
2. **Multiplety utworzone przez elektrony równoważne są regularne (tzn. ze wzrostem J rośnie energia stanu), jeżeli zapełnione jest nie więcej niż połowa podpowłoki; natomiast jeżeli podpowłoka zapełniona jest więcej niż w połowie, wówczas multiplety są odwrócone (ze wzrostem J energia maleje).**

Dla do połowy zapełnionej podpowłoki najmniejszą energię ma stan $J = |L - S|$; po połowie $J = L + S$.

Rozważmy przykład:

Dwa elektrony typu p . Jeśli term ma minimalną konfigurację, znaleźć stan podstawowy tego układu. Dla p - maksymalnie 6 elektronów; mamy $2 < 6$, więc liczba elektronów $< 50\%$ (stosujemy drugą regułę Hunda)

$$L = l_1 - l_2, \dots, l_1 + l_2$$

$$L = 0, 1, 2$$

$$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1$$

$$\text{dla } L = 0 \text{ } ^1S \text{ } ^3S$$

$$L = 1 \text{ } ^1P \text{ } ^3P$$

$$L = 2 \text{ } ^1D \text{ } ^3D$$

Stosujemy reguły Hunda oraz zakaz Pauli'ego i w rezultacie otrzymujemy:

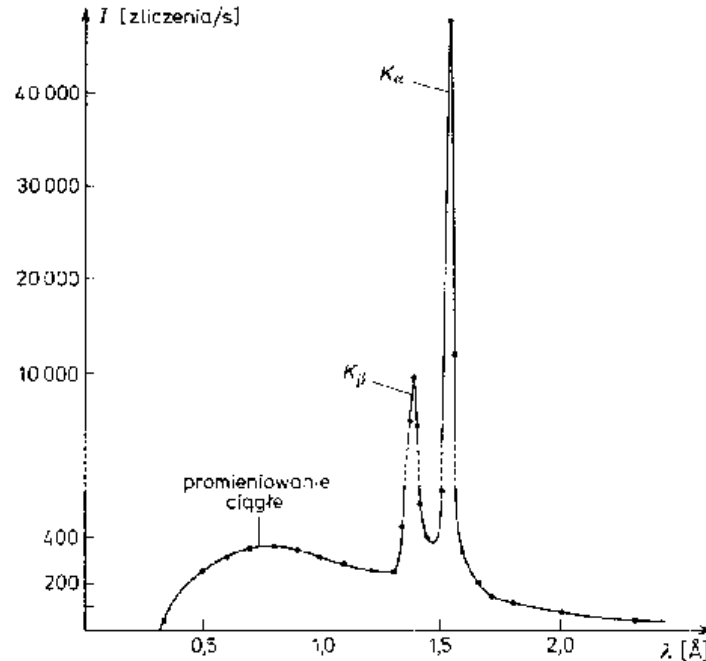
-z pierwszej reguły Hunda wybieramy stan 3P (maksymalne S)

-z drugiej reguły Hunda wybieramy stan 3P_0 (minimalne J) Term 3P_0 jest podstawowym dla konfiguracji np^2

np.: ${}_6C$, ${}_{15}Si$, ${}_{32}Ge$

18. Liniowe widmo rentgenowskie. Prawo Moseley'a. Szerokość linii widmowej.

W lampie rentgenowskiej atom wiązki padającej może wybić elektron z podpowłoki, czym spowoduje wysokie wzbudzenie atomu (ubył jeden z elektronów o bardzo dużej energii wiązania). **Atom ostatecznie powróci do stanu podstawowego, emitując serię fotonów wysokoenergetycznych. W ten sposób powstaje liniowe widmo rentgenowskie** atomów anody. Całkowite widmo promieniowania emitowanego przez lampę rentgenowską składa się z dyskretnego widma liniowego, nałożonego na widmo ciągłe. Widmo ciągłe powstaje w wyniku procesów hamowania, gdy elektrony z wiązki doznają przyspieszeń i opóźnień w trakcie rozpraszania na jądrach atomów anody. Natomiast kształt widma liniowego jest charakterystyczny dla atomów konkretnego pierwiastka anody.



Do opisu powstawania liniowych widm rentgenowskich bardzo przydatne jest pojęcie dziury tworzącej się w jednym z poziomów o wyższej energii jonizacji i przeskakującej przez kolejne poziomy o niższej energii. W każdym przeskoku emitowany jest foton rentgenowski, o częstotliwości ν , unoszący nadmiar energii ($E = h\nu$). Nie zachodzą jednak wszystkie możliwe do pomyślenia przejścia. Reguły wyboru dla liczb kwantowych dziury są następujące:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1.$$

Są one takie same jak reguły wyboru dla elektronu w atomie jednoelektronowym. Całe emitowane w takich przejściach promieniowanie rentgenowskie daje liniowe widmo rentgenowskie atomu. Po wybiciu elektronu z powłoki K powstaje po nim dziura, która może być wypełniona przez elektron z wyższej powłoki (dziura wędruje na kolejne powłoki). Wszystkie przejścia dziury z powłoki K dają linię z tzw. serii K:

K_{α} - przejście dziury do powłoki L

K_{β} - przejście dziury do powłoki M itd.

Powłoka L ma swoje podpowłoki dlatego dostajemy linie $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$. Podpowłoki te tworzą strukturę subtelną (np. żółta linia sodu składa się z dwóch linii o długościach fali równych $0.58900 \mu\text{m}$ i $0.58959 \mu\text{m}$ - tzw. dublet). Za strukturę subtelną odpowiedzialne są: oddziaływanie spin-orbita oraz poprawki relatywistyczne.

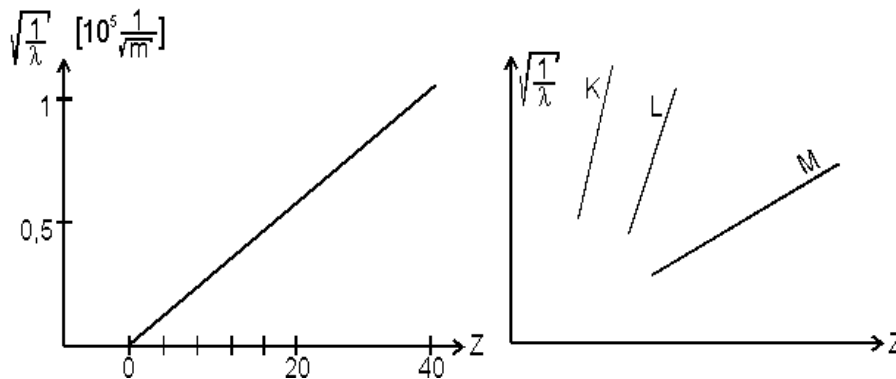
Cechą liniowych widm rentgenowskich jest regularność zmian częstotliwości i długości fal linii w zależności od liczby atomowej Z. Przyczyną tej regularności jest zależność charakterystyk widm rentgenowskich od energii wiązania elektronów w powłokach wewnętrznych (patrz model Bohra,

gdzie $E_n \propto Z^2$). Ze wzrostem liczby atomowej Z energie te rosną proporcjonalnie do $(Z - \sigma)^2$, gdzie σ jest tzw. stałą ekranowania, ze względu na wzrost ładunku jądra i nie wpływają na nie

okresowe zmiany liczby elektronów w powłokach zewnętrznych atomów. Ta regularność dla widm rentgenowskich została odkryta i opisana empirycznym wzorem przez Moseley'a:

$$\frac{1}{\lambda} = C(Z - \sigma)^2$$

gdzie C jest stałą, w przybliżeniu równą stałej Rydberga, zaś σ jest stałą ekranowania (dla linii K_{α} stała ekranowania jest równa jedności).



Stosując wzór empiryczny do określenia Z , Moseley jednoznacznie ustalił korelację między ładunkiem jądra atomu i jego miejscem w układzie okresowym pierwiastków. Na przykład, stwierdził on, że liczba atomowa kobaltu jest o jeden mniejsza niż niklu, choć masa atomowa kobaltu jest większa. Wykazał również, że w znanym wówczas układzie występowały luki dla $Z = 43, 61, 72, 75$. Pierwiastki o tych liczbach atomowych zostały później odkryte. Tak więc liniowe widmo rentgenowskie doskonale nadaje się do identyfikacji pierwiastków.

Szerokość linii widmowej.

Szerokość naturalna.

Promieniowanie atomowe posiada w obrębie każdej linii pewną rzeczywistą naturalną rozciągłość w długościach fali. Szerokość danej linii spektralnej wysyłanej przez spoczywający izolowany od otoczenia atom nazywana jest **naturalną szerokością tej linii**.

W mechanice kwantowej naturalna szerokość linii spektralnej wynika z faktu, że energie stacjonarnych stanów atomu nie mają ściśle określonych wartości. Fakt, że poziomy energetyczne nie reprezentują ściśle określonych energii, ale są "rozmyte", można łatwo zrozumieć na podstawie relacji

nieokreśloności Heisenberga dla energii i czasu $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$, która stwierdza, że energia układu znana jest jedynie z dokładnością ΔE , jeżeli do pomiaru energii dysponujemy czasem Δt . Czas Δt może być jednak równy co najwyżej czasowi przebywania atomu w danym stanie, a ten zależy oczywiście od prawdopodobieństwa przejścia atomu z danego stanu do jakiegokolwiek innego. Wynika stąd, że szerokości poziomów energetycznych zależą od prawdopodobieństwa różnego rodzaju przejść w atomie. Poziom będzie nieskończenie wąski tylko w tym przypadku, jeżeli czas przebywania układu w danym stanie będzie nieskończenie długi. Można przyjąć, że jest to spełnione dla podstawowego stanu układu; natomiast szerokości wzbudzonych stanów energetycznych o małych czasach życia są znacznie większe.

Obserwowane szerokości linii widmowych są znacznie większe od ich szerokości naturalnych, mimo że dysponujemy przyrządami spektralnymi o dostatecznie dobrej zdolności rozdzielczej. Fakt ten można wytłumaczyć istnieniem szeregu czynników powodujących poszerzenie linii widmowych.

Czasy życia stanów wzbudzonych są rzędu 10^{-8} - 10^{-9} s. Prowadzi to do poszerzenia linii widmowych

$$\Delta\omega \propto \frac{1}{\Delta t} \propto 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \Delta\omega \propto 10^{-4} \text{ \AA}, \text{ dla } \lambda = 5000 \text{ \AA}$$

Poszerzenie dopplerowskie.

Jeżeli zespół promieniujących atomów znajduje się w równowadze termodynamicznej, wówczas rozkład ich prędkości podlega prawu Maxwella. W takim przypadku można podać rozkład natężenia w linii spektralnej spowodowany efektem Dopplera, czyli tzw. **dopplerowski kontur linii**. Obliczona stąd połówkowa szerokość linii wyraża się wzorem

$$\Delta\nu_0 = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

gdzie T jest wyrażane w K.

1. $\Delta\nu_0 \propto \nu_0$ poszerzenie dopplerowskie jest tym mniejsze im mniejsza jest częstość. Z tego punktu widzenia linie leżące w czerwonym obszarze widma są dokładniej wyznaczone niż fioletowe. W obszarze częstości radiowych szerokość dopplerowska najczęściej może być zupełnie zaniedbana.
2. $\Delta\nu_0 \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ poszerzenie dopplerowskie odgrywa znacznie większą rolę dla atomów lżejszych.
3. $\Delta\nu_0 \propto \sqrt{T}$ szerokość dopplerowską można zmniejszyć obniżając temperaturę źródła.

Typowe wartości poszerzenia dopplerowskiego są rzędu 10^{-2} Å.

Poszerzenie ciśnieniowe.

Istotną przyczynę powodującą poszerzenie linii spektralnych stanowi także oddziaływanie promieniującego atomu z innymi cząstkami tego samego lub innego rodzaju. W bardzo licznych przypadkach właśnie ten typ poszerzenia, obok poszerzenia dopplerowskiego, decyduje o wartości szerokości linii spektralnej. W zależności od rodzaju oddziaływania cząstek i od warunków, w których one się znajdują, efekty poszerzenia mogą przebiegać bardzo różnie, jednak wszystkie one określone są wspólną nazwą: **poszerzenie ciśnieniowe**.

Np. w przypadku zderzeń niesprężystych wzbudzony atom przechodzi na niższy poziom energetycznych bez promieniowania. Takie zderzenie prowadzi zatem do skrócenia czasu życia danego stanu wzbudzonego, co powoduje zwiększenie szerokości odpowiedniego poziomu energetycznego.

Poszerzenie starkowskie.

Siły wzajemnego oddziaływania atomów czy molekuł są głównie siłami elektrycznymi, zatem zagadnienie poszerzenia linii spektralnych, wywołanego zaburzeniem poziomów energetycznych promieniującego atomu przez inne cząstki, sprowadza się najczęściej do zagadnienia wpływu międzymolekularnego pola elektrycznego na poziomy energetyczne rozważanego atomu. Pole pochodzące od nieuporządkowanego zbioru atomów lub molekuł jest niejednorodne zarówno w przestrzeni, jak i w czasie i dlatego zamiast rozszczepienia linii obserwujemy ich poszerzenie, często połączone z przesunięciem maksimów ku czerwieni. Poszerzenie wywołane polem elektrycznym występuje szczególnie łatwo w przypadku tych atomów, które wykazują tzw. efekt Starka pierwszego rzędu, a w szczególności u wodoru i metali alkalicznych.

Odrzut

W wyniku odrzutu atomu emitującego lub pochłaniającego promieniowanie następuje przesunięcie linii widmowej o około 10^{-7} Å. Efekt ten jest całkowicie do pominięcia przy uwzględnieniu szerokości naturalnej ($\sim 10^{-4}$ Å) i poszerzenia dopplerowskiego ($\sim 10^{-2}$ Å)

19. Atomy wieloelektronowe (helopodobne). Układ okresowy pierwiastków.

Atomy z dwoma elektronami (helopodobne)

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Jeżeli zaniedbamy oddziaływanie między elektronami to :

$$E_1 = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} Z^2, \quad E_2 = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} Z^2$$

dla stanu podstawowego ($n=1, Z=2$) mamy :

$$E_{\text{He}} = E_1 + E_2 = -108.8 \text{ eV}$$

z eksperymentu $E_{\text{He}} = -78.98 \text{ eV}$

Można wprowadzić poprawkę na ekranowanie

$$E_{\text{He}} = 2(Z - \xi)^2 E_H \Rightarrow \xi = 0.32$$

Szukamy funkcji falowych :

- elektrony są identyczne i nierozróżnialne co możemy zapisać poprzez :

$$\Psi_{ab} = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) \pm \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)$$

znak "+" daje funkcję symetryczną

znak "-" daje funkcję antysymetryczną,

wprowadzamy spin i spinowe funkcje falowe

$$\Psi_{\text{całk}} = \Psi_{\text{orbit}} \times \Psi_{\text{spin}}$$

Z zakazu Pauliego wynika, że całkowita funkcja falowa układu elektronów musi być antysymetryczna. Obowiązuje to dla wszystkich fermionów (cząstek o spinie $\frac{1}{2}$). Możliwe są więc dwa przypadki:

$$1) \Psi_{\text{całk}} = \Psi_{\text{orbit}}(\text{symetryczna}) \times \Psi_{\text{spin}}(\text{antysymetryczna } S=0)$$

$$2) \Psi_{\text{całk}} = \Psi_{\text{orbit}}(\text{antysymetryczna}) \times \Psi_{\text{spin}}(\text{symetryczna } S=1)$$

Funkcja antysymetryczna dla cząstek w tych samych stanach kwantowych jest równa zero.

Dla helu :

- całkowita energia może być pogrupowana na poziomy z $S = 0$ i $S = 1$
- konfiguracja $1s^2$ występuje tylko dla $S = 0$ a nie występuje dla $S = 1$, bo antysymetryczna część orbitalna funkcji falowej zanika:

$$\Psi_{100}(1) \cdot \Psi_{100}(2) - \Psi_{100}(2) \cdot \Psi_{100}(1) \equiv 0$$

- stany s mają mniejszą energię niż p (a te z kolei niż d), bo ekranowanie jąder jest mniejsze dla stanów s niż dla pozostałych,
- stany z $S = 1$ ($\uparrow\uparrow$) mają niższą energię niż z $S = 0$ ($\uparrow\downarrow$). Elektrony rzadziej przebywają w pobliżu siebie dla $S = 1$ (mniejsza jest dodatnia energia odpychania wzajemnego elektronów)
- dozwolone przejście to $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$

przejście $1s^2 \rightarrow 1s2p$ jest dozwolone

przejście $1s^2 \rightarrow 1s2s$ jest zabronione

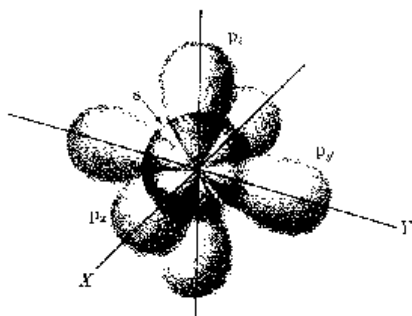
Stan $1s2s$ może być osiągnięty poprzez zderzenie atomów.

Stan $1s2s$ jest stanem metastabilnym, gdyż trudno jest przejść atomowi do stanu niższego $1s^2$.

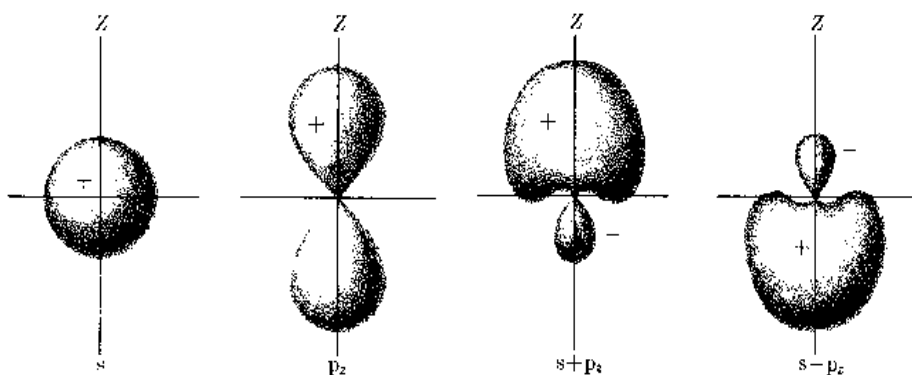
- prawdopodobieństwo przejścia między $S = 0$ a $S = 1$ jest niezmiernie małe (wymagane jest oddziaływanie magnetyczne, które jest dużo słabsze niż oddziaływanie elektryczne)
- mamy zatem dla atomów helopodobnych dwa typy atomów :
parahel ($S = 0$) i ortohel ($S = 1$)

Atomy wieloelektronowe

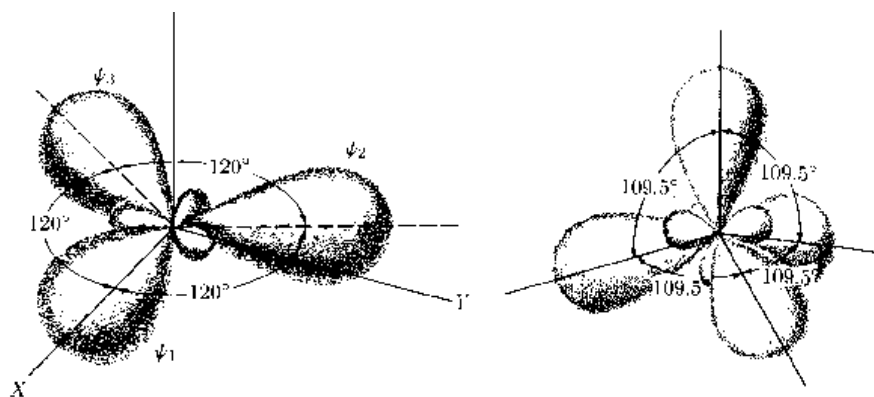
Hybrydyzacja: jeżeli stany s i p mają w przybliżeniu takie same energie, dobrymi funkcjami falowymi są również kombinacje liniowe stanów s i p .



Rys. Funkcje falowe s , p_x , p_y , p_z .

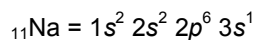


Rys. Hybrydyzacja sp

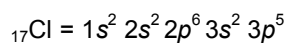


Rys. Hybrydyzacja sp^2 i sp^3

Wodór i metale alkaliczne - łatwo tracą elektron, który rozpoczyna nową powłokę, np.:



Chlorowce - chętnie przyłączają elektron, który brakuje im do zamknięcia powłoki, np.:



Pierwiastki grup przejściowych tj.: 3d, 4d, 5d, 4f, i 5f mają nie wypełnione powłoki wewnętrzne d i f. Elektrony tych nie wypełnionych powłok odpowiedzialne są za właściwości magnetyczne tych pierwiastków.

20. Molekuły dwuatomowe. Wiązania cząsteczkowe. Hybrydyzacja.

Molekuły dwuatomowe

Na cząsteczkę możemy spojrzeć jak na stabilną konfigurację grupy jąder i elektronów. Szczegółowe ich ułożenie wyznaczone jest przez siły elektromagnetyczne i prawa mechaniki kwantowej. Takie pojęcie cząsteczki jest naturalnym rozszerzeniem pojęcia atomu. Innym punktem widzenia jest traktowanie cząsteczki jako stabilnej struktury utworzonej przez połączenie dwu lub więcej atomów. W tym podejściu atomy w cząsteczce zachowują swoją tożsamość, podczas gdy w pierwszym podejściu - nie. W ogólności, strukturę i własności cząsteczek najlepiej opisuje kombinacja obu tych podejść. Gdy z dwóch atomów tworzy się cząsteczka, elektrony wewnętrznych powłok każdego z atomów pozostają ściśle związane ze swym jądrem i ich ruch prawie nie jest zakłócony, natomiast najbardziej zewnętrzne, luźno związane elektrony zostają mocno zaburzone, oddziałują na wszystkie cząstki (elektrony i jony) układu. Ich funkcje falowe silnie się zmieniają, gdy atomy zbliżają się do siebie. To właśnie oddziaływanie prowadzi do **wiązania, tj. zmniejszenia energii całkowitej, gdy jądra czy jony są blisko siebie**. Oddziaływanie to, odpowiedzialne za występowanie sił międzyatomowych ma naturę elektromagnetyczną.

Utworzona cząsteczka musi być trwalsza niż poszczególne atomy, w przeciwnym bowiem przypadku nie doszłoby do jej powstania. Proces powstawania cząsteczki musi być korzystny energetycznie, czyli musi prowadzić do zmniejszenia energii układu.

W tworzeniu wiązań i związków uczestniczą elektrony zewnętrznej powłoki elektronowej atomu (walencyjne), przy czym cząsteczki powstają jedynie wówczas, gdy w wyniku reakcji każdy atom osiąga trwałą konfigurację elektronową. Najtrwalsze konfiguracje elektronowe mają atomy gazów szlachetnych. Gazy te są zbudowane z cząsteczek jednoatomowych, które nie reagują normalnie z żadnymi innymi atomami. Brak reaktywności oznacza maksymalną trwałość tych atomów; nie mogą one osiągać mniejszej energii przez utworzenie związków.

Atomy mogą osiągać trwałą konfigurację elektronową przez oddawanie, przyłączanie lub współlnianie elektronów.

pierwiastek elektrododatni - pierwiastek elektroujemny (wiązanie jonowe)

pierwiastek elektroujemny - pierwiastek elektroujemny (wiązanie kowalencyjne)

pierwiastek elektrododatni - pierwiastek elektrododatni (wiązanie metaliczne)

Trzy podane typy wiązań to: **jonowe**, polegające na całkowitym przejściu jednego lub więcej elektronów z jednego atomu na inny, wiązanie **kowalencyjne**, polegające na współlnieniu przez dwa atomy pary elektronów i wiązanie **metaliczne**, w przypadku którego elektrony mogą przemieszczać się swobodnie w całym kryształ.

Rzadko mamy do czynienia z wiązaniami czysto jonowymi, kowalencyjnymi lub metalicznymi. Większość wiązań ma charakter pośredni i wykazuje pewne cechy wszystkich trzech wymienionych typów.

Wiązanie jonowe.

Rozpatrzmy tworzenie się cząsteczki NaCl z atomu Na i atomu Cl. By wyrwać elektron z sodu, potrzebna jest energia jonizacji 5.14 eV. Jest to tzw. energia jonizacji $I_{Na}=5.14\text{eV}$. Elektron ten

uzupełnia powłokę chloru i powstaje jon Cl^- , którego energia jest niższa o 3.71 eV od energii atomu Cl. To z kolei jest tzw. powinowactwo elektronowe – uzyskiwana energia, gdy dodatkowy elektron zostaje związany przez neutralny atom ($A_{\text{Cl}}=3.71$ eV). Zatem :

$$I_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}} = (5.14 - 3.71) \text{ eV} = 1.43 \text{ eV}$$

Tyle energii trzeba włożyć, aby przenieść elektron z atomu sodu na atom chloru - powstają jony Na^+ i Cl^- . Z kolei zysk energii związany z oddziaływaniem jonów, dla odległości będącej sumą promieni jonowych, tworzących cząsteczkę wynosi 4.51 eV.

Ostatecznie, całkowity zysk energii na utworzenie cząsteczki NaCl jest: $(4.51-1.43) \text{ eV} = 3.08 \text{ eV}$.

Energia potencjalna oddziaływania pomiędzy dwoma jonami wynosi:

$$\phi_{ij} = \pm \frac{ke^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

Drugi składnik opisuje odpychanie między dwoma chmurami elektronowymi (jest to człon heurystyczny, zawierający dwa wolne parametry n i B ; $n = 6 - 10$)

Zakładając :

$$r_{ij} = r \cdot \rho_{ij}$$

gdzie

r - odległość pomiędzy najbliższymi sąsiadami

ρ_{ij} - bezwymiarowa wielkość zależna od typu struktury

Całkowita energia potencjalna:

$$\phi = N \left[-\frac{ke^2}{r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{\rho_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\rho_{ij}^n} \right]$$

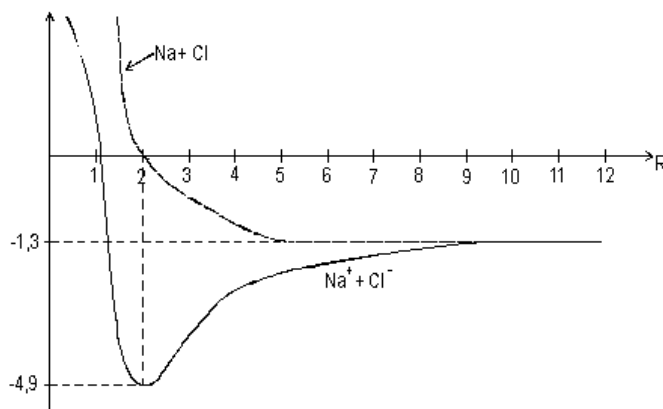
Oznaczamy:

$$A = \sum_{i \neq j} \frac{1}{\rho_{ij}}$$

jest to tzw. stała Madelunga, która zależy od typu struktury, np.:

NaCl (struktura typu B1, sieć FCC): $A = 1.748$

CsCl (struktura typu B2, podobna do BCC, ale atom centrujący jest innego typu niż atom w narożu): $A = 1.763$



Mówi się, że cząsteczka jonowa jest cząsteczką polarną. Wiązanie jonowe nazywa się **wiązaniem heteropolarnym**. Nie ma ono wyróżnionego kierunku, ponieważ każdy jon ma wszystkie powłoki zamknięte, co daje symetrię sferyczną. Związki z przewagą wiązania jonowego są w stanie stałym, zbudowane są z kationów i anionów, przyciągających się ze stosunkowo znaczną siłą. Takie kryształy są twarde oraz mają wysokie temperatury topnienia i wrzenia (rosnące ze wzrostem jonowego charakteru wiązania). Rozpuszczają się na ogół dobrze w rozpuszczalnikach polarnych, których głównym przedstawicielem jest woda. W stanie stopionym lub w roztworze przewodzą prąd elektryczny, jony bowiem mogą stosunkowo swobodnie poruszać się w kierunku elektrod. Reakcje z udziałem związków jonowych zachodzą bardzo szybko. Wiązanie jonowe występuje w związkach pierwiastków z pierwszej kolumny tabeli okresowej z pierwiastkami drugiej od końca kolumny (halogenki metali alkalicznych: KCl, LiBr, itp.), podobnie jak w związkach pierwiastków drugiej kolumny z pierwiastkami kolumny trzeciej od końca (tlenki metali ziem alkalicznych, siarczki, itp.).

Typowe energie wiązań na parę jonów dla kryształów jonowych:

Na Cl : 7.95 eV

Na I : 7.10 eV

K Br : 6.92 eV

Wiązanie kowalencyjne.

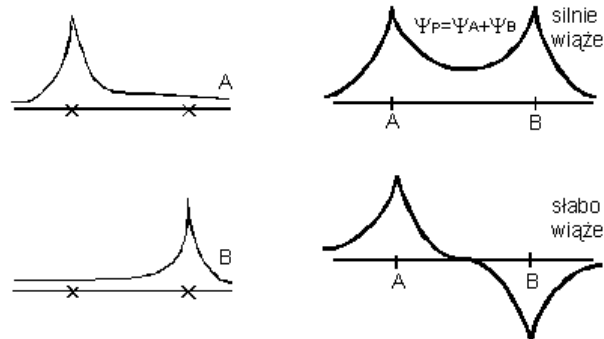
Wiązanie kowalencyjne jest wynikiem uwspólnienia pary elektronowej, przy czym każdy atom dostarcza jeden elektron. **Uwspólniona para elektronów wiązania może jednak pochodzić od jednego tylko atomu - powstaje wówczas tzw. wiązanie koordynacyjne**, mające identyczne właściwości jak normalne wiązanie kowalencyjne. Mogą powstawać także tzw. wiązania podwójne lub potrójne przez uwspólnienie 4 lub 6 elektronów.

Rozpatrzmy teraz tworzenie się cząsteczki H_2 .

Fakt, że cząsteczka H_2 istnieje tłumaczy się w mechanice kwantowej zachowaniem się elektronowych funkcji własnych opisujących rozkład ładunku w układzie, gdy dwa atomy wodoru zbliżamy do siebie. Wynikający stąd rozkład ładunku prowadzi do przyciągania elektrostatycznego, ale rozkład ładunku jest taki, że nie sposób wyróżnić, który elektron należy do którego atomu, oba elektrony są jednocześnie wspólne dla obu atomów.

Najlepiej można zrozumieć wiązanie kowalencyjne rozpatrując najpierw prostszy przypadek H_2^+ , zjonizowanej cząsteczki wodoru. Energia potencjalna elektronu jest symetryczna względem płaszczyzny prostopadłej do odcinka łączącego oba jądra i przechodzącej przez jego środek, gdyż potencjał jest sumą dwóch takich samych potencjałów kulombowskich scentrowanych na końcach tego odcinka. Ponieważ dla tego potencjału ruch elektronu w stanie związanym będzie miał tę samą symetrię, gęstości prawdopodobieństwa stanów związanych elektronu $\Psi\Psi^*$ będą miały takie same

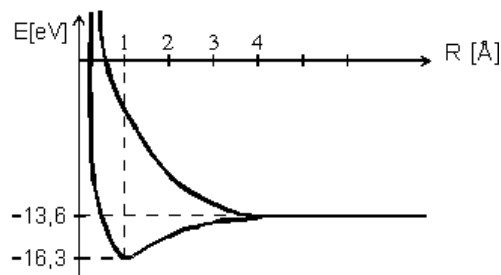
wartości w dwóch przeciwległych punktach, położonych w takiej samej odległości po obu stronach płaszczyzny symetrii potencjału. Ale żeby tak było, to każda funkcja Ψ musi mieć albo dokładnie takie same wartości w tych dwóch punktach albo w jednym punkcie mieć wartość dokładnie przeciwną niż w drugim punkcie. A więc funkcje własne muszą być albo parzyste albo nieparzyste ze względu na odbicie w tej płaszczyźnie.



Ponieważ elektron o gęstości prawdopodobieństwa $\Psi^* \Psi$ dla nieparzystej funkcji własnej nie może znaleźć się w środku cząsteczki, w pewnym stopniu unika on więc obszaru centralnego. Lecz całka z

$|\Psi^* \Psi|$ po całej przestrzeni równa jest jeden i skoro wielkość ta jest stosunkowo mała w obszarze pomiędzy jądrami, to musi być odpowiednio duża na zewnątrz, poza jądrami. W tych obszarach zewnętrznych potencjał jest jednak najslabiej wiążący, a więc elektron taki jest stosunkowo słabo związany.

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu, którego zachowanie opisane jest gęstością prawdopodobieństwa dla parzystej funkcji własnej, jest stosunkowo duże w obszarze o najsilniej wiążącym potencjale, tzn. w obszarze rozciągającym się od jednego jądra przez środek cząsteczki do drugiego jądra. A więc elektron taki jest stosunkowo silnie związany.



Rysunek przedstawia sumę energii elektronu i energii odpychania kulombowskiego jąder dla dwóch najniższych stanów energetycznych cząsteczki H_2^+ w funkcji odległości R między jądrami. Dla bardzo dużych R , elektron przyłączy się do jednego lub drugiego jądra w najniższym stanie energetycznym atomu wodoru. Energia odpychania będzie zaniedbywalna i energia całego układu będzie miała -13.6 eV. Dla stanu kwantowego o parzystej funkcji własnej, gdy R się zmniejsza, energia początkowo maleje. Powodem tego jest fakt, że przy zbliżaniu jądra do elektronu znajdującego się już w pobliżu innego jądra, ujemna energia oddziaływania elektronu ze zbliżonym jądrem rośnie co do wartości bezwzględnej szybciej niż dodatnia energia oddziaływania obu jąder (dopóki odległość między jądrami nie jest zbyt mała, elektron w stanie o parzystej funkcji własnej dąży do pozostawania pomiędzy nimi i jego odległość od każdej z jąder jest mniejsza niż odległość dzieląca jądra). Gdy odległość między jądrami będzie dalej zmniejszać się, energia układu przejdzie przez minimum i zacznie gwałtownie wzrastać. Dzieje się tak dlatego, że energia wiązania elektronu, nawet gdy jądra są bardzo blisko siebie, nie może przyjąć wartości bardziej ujemnej od $-2 \cdot 13.6$ eV = -54.4 eV, tj. od energii stanu podstawowego zjonizowanego atomu helu, podczas gdy energia odpychania jąder wzrasta bez ograniczeń, jeśli odległość między jądrami maleje od zera. W przypadku parzystej funkcji

własnej cząsteczki H_2^+ jest trwale związana wiązaniem kowalencyjnym. W równowadze $R \approx 1.1 \text{ \AA}$ - jest to odległość, dla której występuje minimum energii o głębokości około 2.7 eV.

Dodajmy teraz drugi elektron. W związku z całkowitym nakładaniem się przestrzennych funkcji falowych nierozróżnialnych elektronów w H_2 , przypisanie danego elektronu do danego atomu w cząsteczce jest zupełnie niemożliwe. Zamiast tego mówimy o dwóch elektronach, które są odpowiedzialne za wiązanie utrzymujące razem atomy w cząsteczce, że są one w cząsteczce, czy w samym wiązaniu, wspólne. Na tym polega więc koncepcja pary wspólnych elektronów o "antyrownoległych" spinach, które tworzą wiązanie kowalencyjne.

Wiązanie kowalencyjne mogą tworzyć najwyżej dwa elektrony. Mówimy, że elektron jednego atomu tworzy parę z elektronem z drugiego atomu. W odróżnieniu od wiązania jonowego, wiązanie kowalencyjne ma wyróżniony kierunek.

Rozkład ładunku par elektronów w wiązaniu kowalencyjnym jest symetryczny względem środka cząsteczki. Ponieważ w cząsteczkach zawierających dwie nieidentyczne jądra wiązanie może być częściowo jonowe nawet jeśli zasadniczo jest kowalencyjne, więc tylko takie cząsteczki jak O_2 i N_2 są ściśle homopolarne.

Związki z przewagą wiązania kowalencyjnego (**homeopolarnego**) są w stanie stałym, zbudowane z cząsteczek, które słabo na siebie oddziałują. Ich kryształy wykazują niewielką odporność na działanie czynników mechanicznych, a temperatury przejść fazowych są niskie. Rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych (benzen, tetrachlorek węgla,...), a wyjątkowo w polarnych. Stopione lub rozpuszczone nie przewodzą prądu elektrycznego. Związki kowalencyjne reagują zwykle wolno, gdyż warunkiem zajścia reakcji jest często konieczność rozerwania wiązania.

Hybrydyzacja.

W celu prostego opisanie cząsteczki i jej symetrii wprowadza się pojęcie orbitali zhybrydowanych. Orbitale zhybrydowane to nowy typ orbitali atomowych. **Otrzymuje się je przez zmieszanie, czyli hybrydyzację orbitali różnego typu TEGO SAMEGO ATOMU.** Istota zagadnienia sprowadza się do tego, że w atomie wieloelektronowym lub w cząsteczce sens fizyczny ma tylko rozkład gęstości ładunku wszystkich elektronów, natomiast podział tego ładunku na poszczególne elektrony jest w pewnym stopniu dowolny.

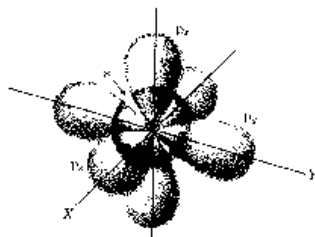
Orbitale zhybrydowane mają inny kształt niż orbitale typu s lub p. Orbital zhybrydowany skoncentrowany jest głównie po jednej stronie jądra atomowego i dzięki temu ma on silniejsze własności kierunkowe niż orbital typu s lub p.

Mogą być różne typy hybrydyzacji. Najczęściej stosujemy orbitale zhybrydowane utworzone z orbitali s i p. Ogólnie można powiedzieć, że im większy jest udział orbitalu s w orbitalach zhybrydowanych, tym większe są kąty między nimi:

sp - hybrydyzacja diagonalna 180°

sp^2 - hybrydyzacja trygonalna 120°

sp^3 - hybrydyzacja tetraedryczna $109^\circ 28'$



Rys. 1. Funkcje falowe typu s i p w atomie.

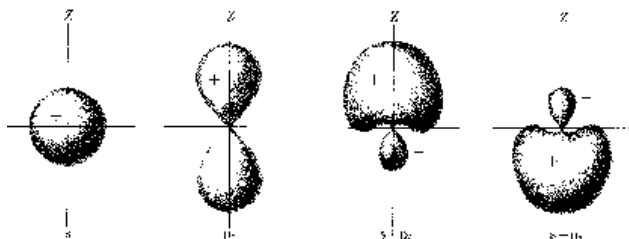
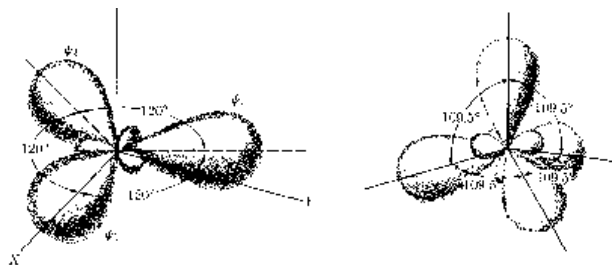


Fig. 2. Funkcje falowe powstające w wyniku hybrydyzacji sp.

Fig. 3. Funkcje falowe powstające w wyniku hybrydyzacji sp^2 (lewy rysunek) oraz sp^3 (prawy rysunek).

Rozpatrzmy to zagadnienie na konkretnym przykładzie: cząsteczki fluorku berylu BeF_2 . Centralnym atomem tej cząsteczki jest beryl w stanie podstawowym $1s^2 2s^2$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$. Taki atom nie ma niesparowanych elektronów, więc nie może tworzyć wiązań kowalencyjnych. Wynika z tego, że w cząsteczce beryl jest w stanie wzbudzonym $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow . Dwa występujące elektrony mogą utworzyć dwa wiązania kowalencyjne. Zgodnie z teorią odpychania się par elektronowych (VSEPR: Sidgwicka - Powella) można oczekiwać, że cząsteczka będzie liniowa. Jeżeli jednak powstaje jedno wiązanie przez orbital s i jedno przez p ich siła powinna być różna, a kierunek przypadkowy. W rzeczywistości oba wiązania są jednakowo silne, a cząsteczka jest liniowa. Koncepcja hybrydyzacji stanowi użyteczną i dogodną metodę przewidywania kształtu cząstki. Należy zauważyć, że chociaż jest bardzo przydatna, gdy chodzi o przewidywanie i opis tego kształtu, nie tłumaczy przyczyny jego powstawania. Decydujący jest tu fakt, że opisującemu kształt konkretnemu rozwiązaniu równania falowego odpowiada najkorzystniejsza energia tworzenia. Połączenie orbitali s i p daje dwa orbitale zhybrydowane o jednakowym kształcie i energii. Połączenie jednego orbitalu s i jednego orbitalu p nosi nazwę hybrydyzacji sp i powstające orbitale zhybrydowane sp, mające jedną część większą niż druga, są skierowane przeciwnie. Umożliwia to bardziej efektywne przenikanie się orbitali, a ponieważ odległość między dwiema parami elektronowymi jest możliwie maksymalna, a ich odpychanie minimalne, orbitale sp tworzą wiązania silniejsze od tych, które mogłyby powstać z udziałem orbitali s lub p.

Wszystkie wiązania powstające w wyniku czołowego nakładania się orbitali nazywa się wiązaniami σ . W przypadku wiązań podwójnych lub potrójnych występuje boczne nakładanie się

orbitali z utworzeniem wiązań π . Wiązania π powstają z orbitali niezhybrydowanych; wszystkie pozostałe orbitale zewnętrznej powłoki elektronowej są zhybrydowane.

Wiązanie metaliczne

Funkcje falowe elektronów walencyjnych są rozległe w porównaniu z odległościami między atomami. Np. dla niklu funkcja 4s ma istotną amplitudę nawet w połowie odległości do trzecich najbliższych sąsiadów i dlatego wielu sąsiadów uczestniczy w wiązaniu. Wiązanie ma pewne podobieństwo do wiązania kowalencyjnego. Ze względu na "rozmazanie" elektronów walencyjnych po całym kryształ, wiązanie nie ma wyróżnionego kierunku jak w kryształach kowalencyjnych. O strukturze krystalicznej metali w głównej mierze decyduje wypełnienie przestrzeni.

W metalach przejściowych elektrony d tworzą rodzaj kowalencyjnej ramy i dają główny wkład do energii wiązania.

Wiązanie wodorowe

Gdy wodór bierze udział w wiązaniu z silnie elektroujemnym atomem, np. tlenem, pojedynczy elektron jest prawie w pełni przeniesiony na ten drugi atom. Tak powstały proton może przyciągać drugi ujemnie naładowany atom. W ten sposób atom wodoru jest podwójnie skoordynowany w wiązaniu wodorowym. Energia wiązania jest rzędu 0,1 eV na wiązanie.

Wiązania wodorowe są odpowiedzialne za połączenie dwóch łańcuchów w podwójną helisę cząsteczki DNA (grają podstawową rolę w mechanizmach genetycznej reprodukcji).

Woda: każdy atom tlenu w wodzie jest otoczony czterema dalszymi atomami tlenu w konfiguracji tetraedrycznej (wiązanie poprzez atomy wodoru). Wiązanie wodorowe występujące w fazie ciekłej odpowiedzialne jest za anomalną rozszerzalność wody (do 4° C)

Wiązanie van der Waalsa

- występuje zawsze, ale jest znaczące tylko w przypadku gdy inne typy wiązań nie są możliwe,
- źródłem wiązania są fluktuacje ładunku w atomach związane z ruchem zerowym,

- fluktuacja ładunku wytwarza pole elektryczne $\mathcal{E} \propto \frac{p_1}{r^3}$ co z kolei indukuje moment dipolowy $p_2 \propto \frac{p_1}{r^3}$.

Energia oddziaływania $\propto \mathcal{E} \cdot p_2$, co daje potencjał oddziaływania van der Waalsa zmieniający się jak $\frac{1}{r^6}$